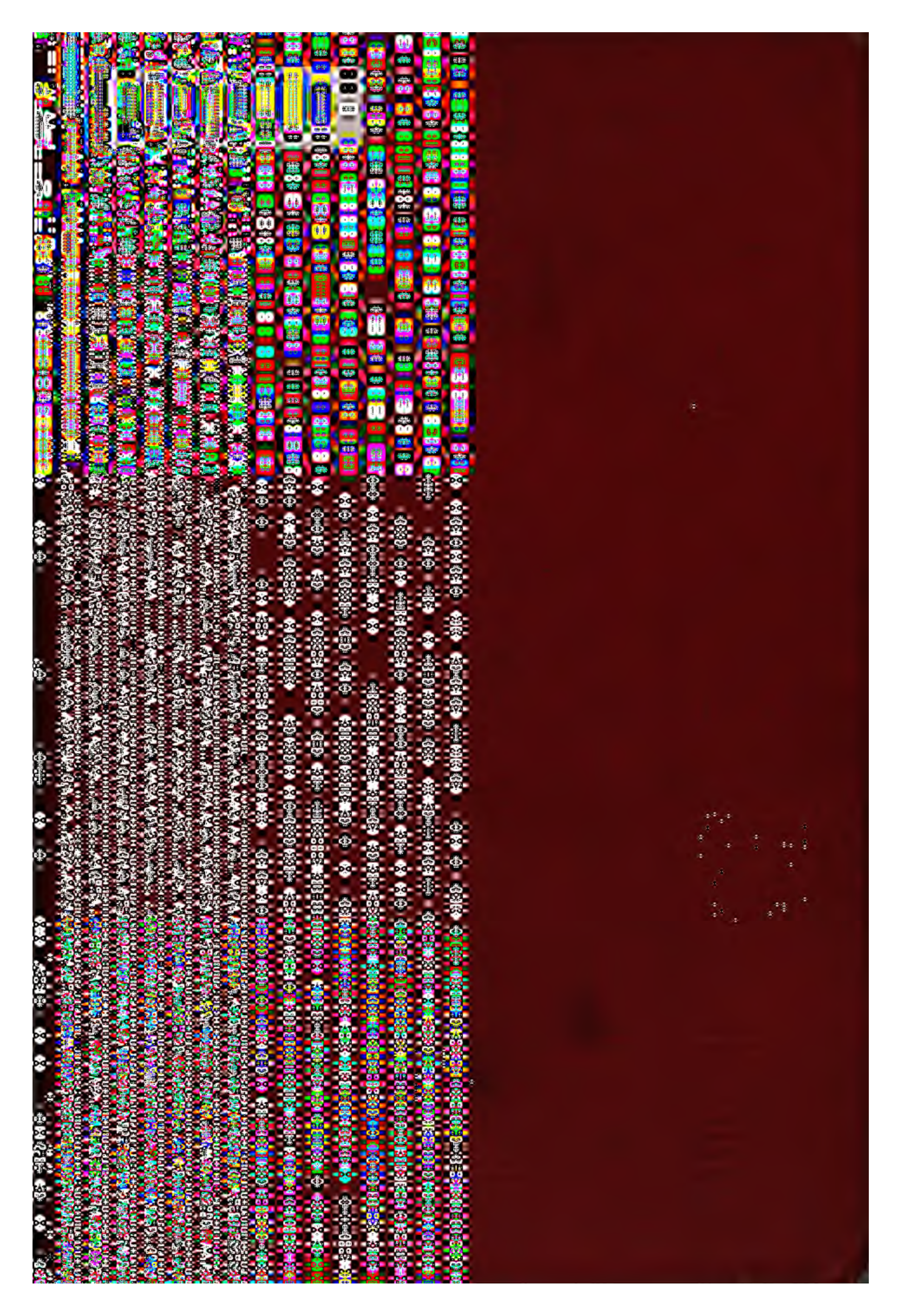
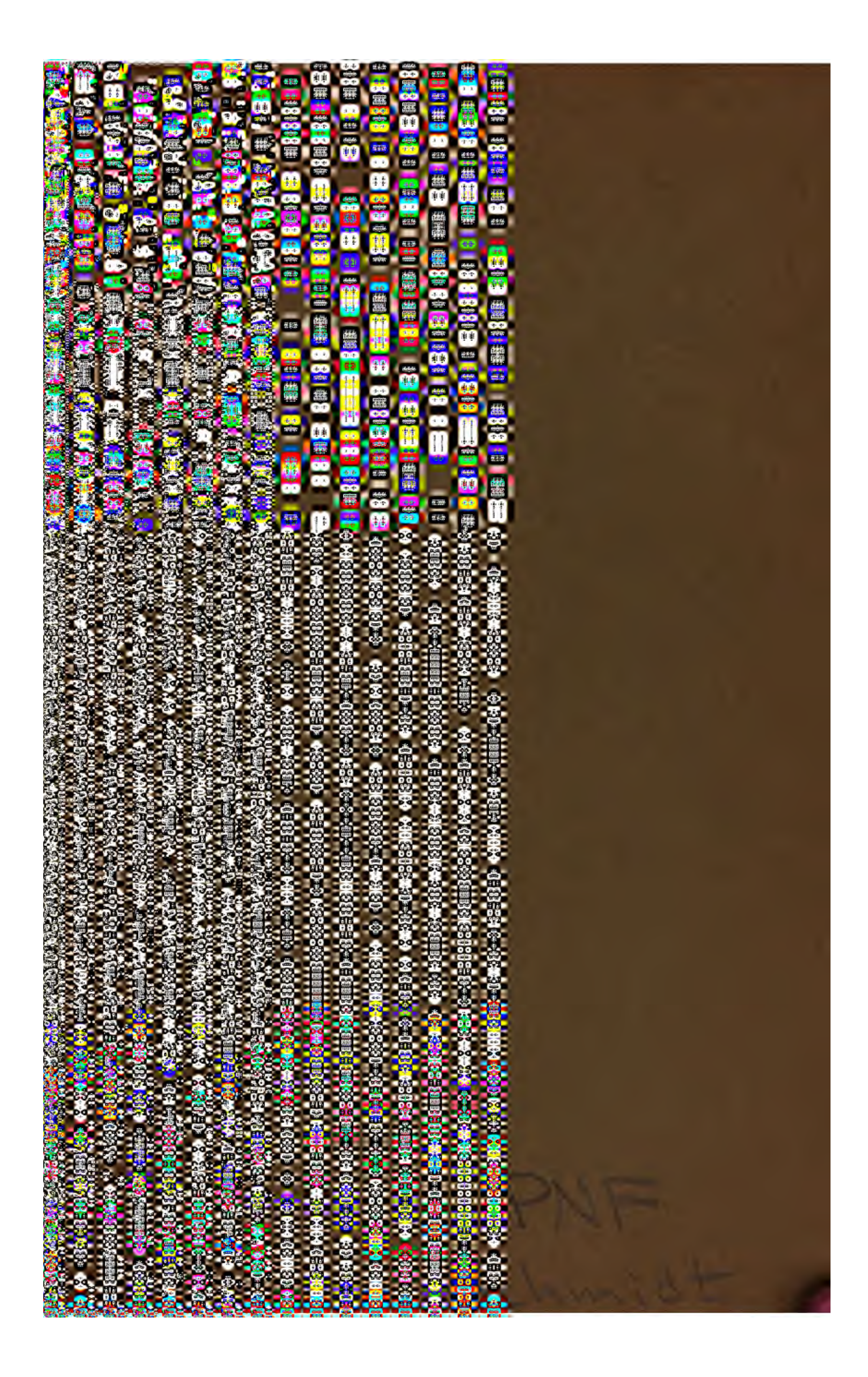
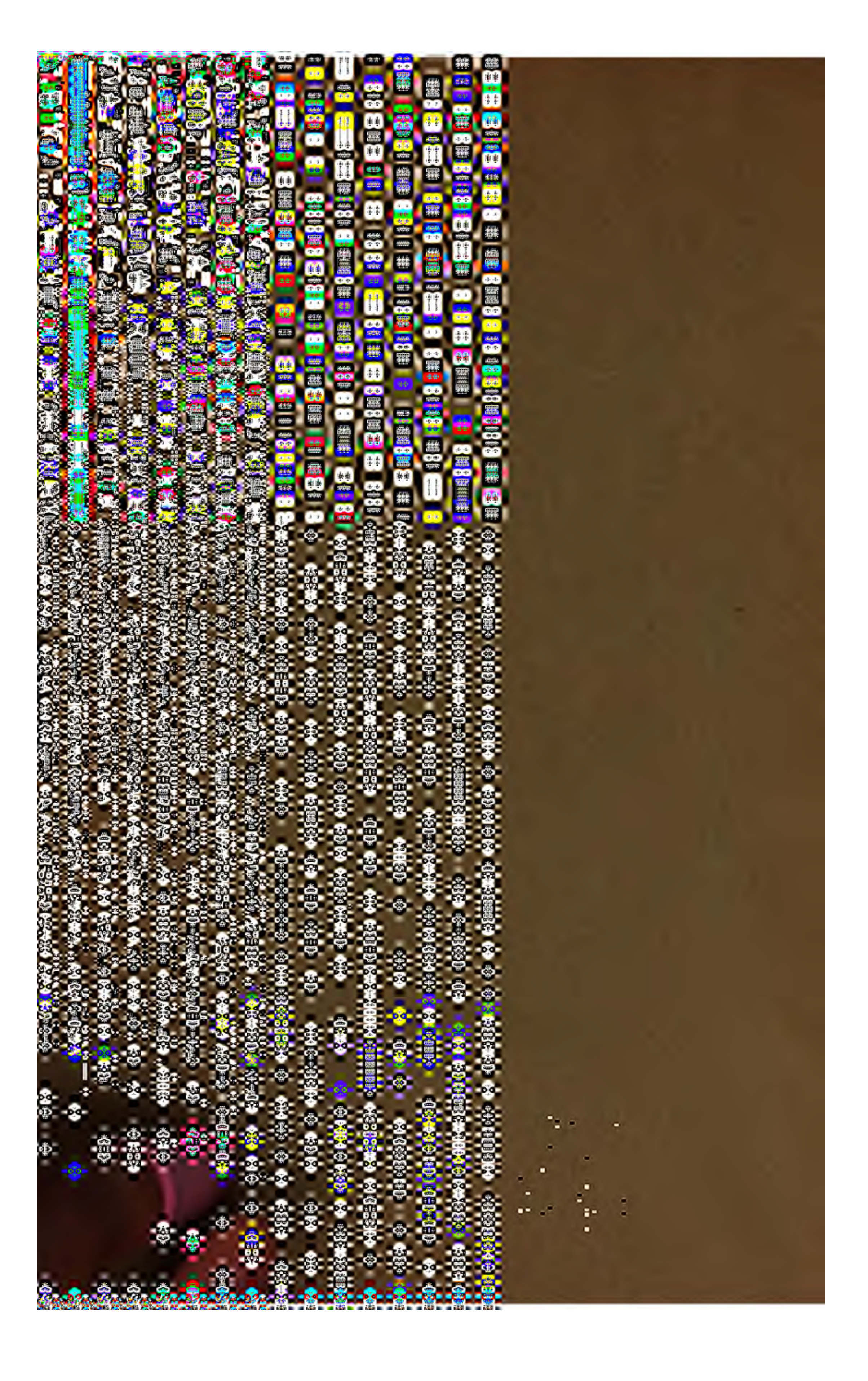






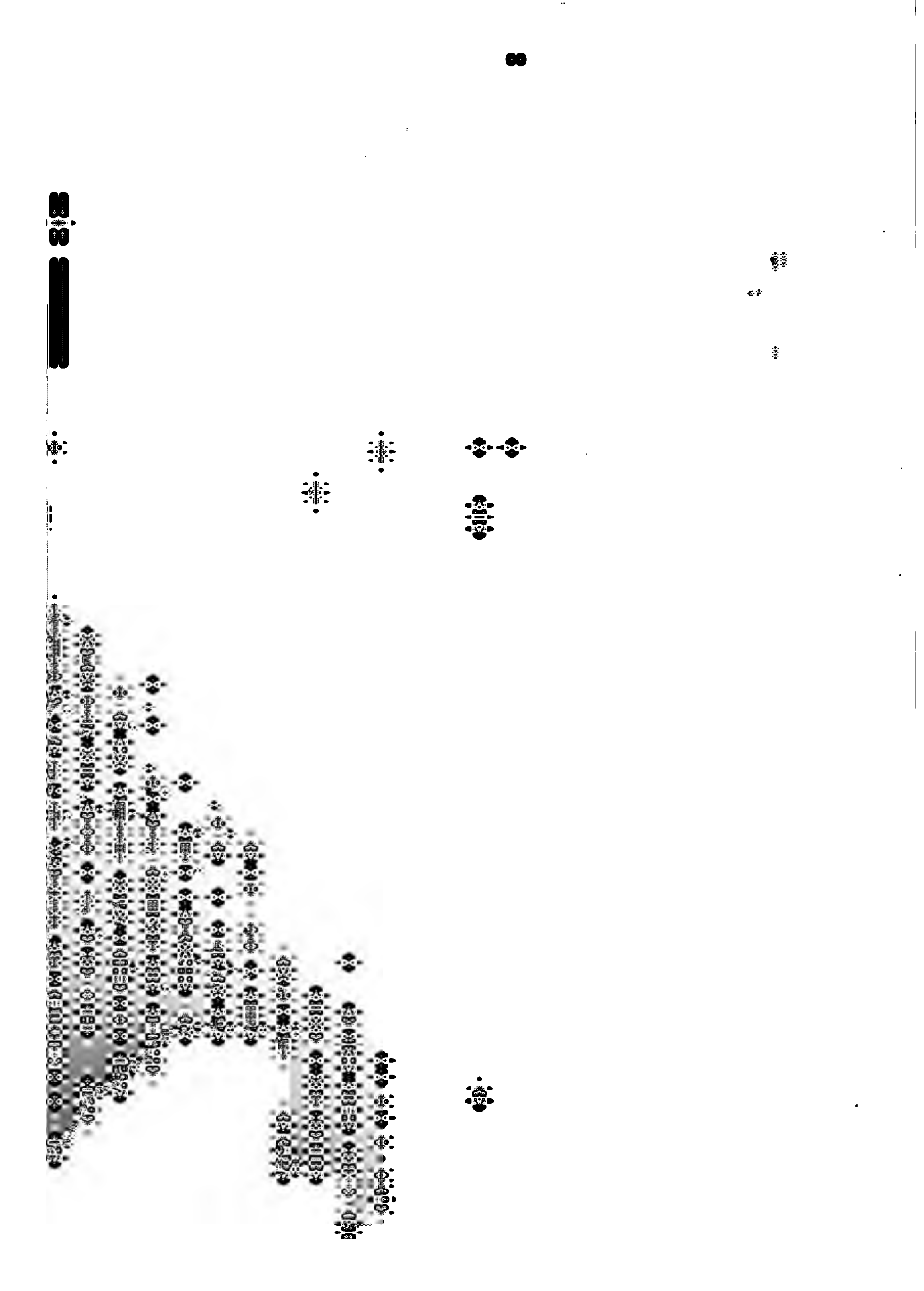


ÜBER DIE BASISCHEN EIGENSCHAFTEN DES SAUERSTOFFS UND KOHLENSTOFFS

VON

Dr. JULIUS SCHMIDT
PRIVATDOZENTEN AN DER K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE STUTTGART

BERLIN
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER
SW 11 DESSAUERSTRASSE 29
1904.



ÜBER DIE

BASISCHEN EIGENSCHAFTEN

DES

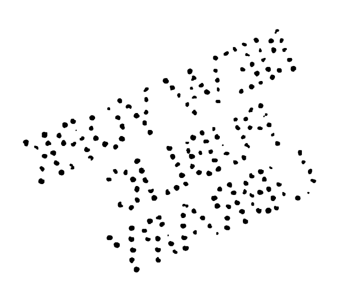
SAUERSTOFFS UND KOHLENSTOFFS

VON

Dr. JULIUS SCHMIDT
PRIVATDOZENTEN AN DER K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE STUTTGART

BERLIN
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER
SW 11 DESSAUERSTRASSE 29
1904





Druck von A. Hopfer in Burg.

Vorwort.

In der vorliegenden Schrift beabsichtige ich in erster Linie, die zahlreichen, meist der Neuzeit entstammenden Arbeiten „über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs" übersichtlich zusammenzufassen. Dabei ist es notwendig, allgemein die Lehre vom mehrwertigen Sauerstoff zu behandeln und auch solche Verbindungen zu berücksichtigen, in welchen nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse mehrwertiger Sauerstoff angenommen werden kann, ohne daß sie ausgesprochen basischen Charakter zeigen. Als Beispiel sei das Wasserstoffsuperoxyd angeführt. Es soll also — und das möchte ich schon hier betonen — zufolge dieser Behandlungsweise nicht etwa ausgedrückt werden, daß „Basizität" und „Vierwertigkeit" des Sauerstoffs dasselbe bedeuten. Auch die „basischen Eigenschaften des Schwefels" bilden, wo dieselben sich eng an diejenigen des Sauerstoffs anschließen, wiederholt den Gegenstand der Besprechung.

Diese zusammenfassende Darstellung dürfte bei der allgemeinen Bedeutung des in Frage kommenden Themas manchem willkommen sein. Dasselbe ist ja für die organische, anorganische und physikalische Chemie gleich wichtig. Es entbehrt außerdem auch nicht des praktischen Interesses, denn die Lehre vom vierwertigen Sauerstoff hat neuen Aufschluß über die Konstitution wichtiger Farbstoffe gebracht. Es sind da vor allem zu nennen die große Klasse der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe (Gallocyanine, Meldolablau, Capriblau, Methylenblau), die Pyronine, Rosamine, Rhodamine und andere mehr.

Ähnliches gilt von der vielseitigen Bedeutung, welche die Untersuchungen „über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs“ haben, die im zweiten Teil dieser Schrift in Kürze behandelt werden. Diese Untersuchungen sind zwar noch sehr jungen Datums und keineswegs abgeschlossen. Immerhin dürfte ihre Besprechung förderlich sein. Denn den auf diesem Gebiete arbeitenden Fachgenossen wird der Überblick über das bereits Errungene erleichtert, der fernerstehende wird durch Kenntnisnahme der bisher erzielten, interessanten Ergebnisse vielleicht zur Teilnahme an der Bearbeitung dieses Gebietes angeregt.

Stuttgart, im Oktober 1903.

Julius Schmidt.

Inhaltsverzeichnis.

Über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs.

Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs.

I.

Einleitung.

Vielen Sauerstoffverbindungen kommt die Fähigkeit zu, durch Addition von Säuren salzartige Verbindungen — die Oxoniumsalze — zu bilden, und die Frage nach dem strukturellen Bau derselben steht gegenwärtig im Vordergrunde des Interesses.

Schon oft ist in der älteren Literatur zur Erklärung der Konstitution solcher Verbindungen die Hypothese aufgestellt worden, daß der Sauerstoff als vierwertiges Element wirken könne.

Allgemeinere Aufmerksamkeit ist den Verbindungen, die zu den Oxoniumsalzen zu rechnen sind, jedoch erst in neuerer Zeit geschenkt worden, nachdem eine Reihe unabhängig von einander durchgeführter Arbeiten die früher doch nur vermutungsweise angenommene Analogie der Oxoniumsalze mit den Ammoniumsalzen endgültig bewiesen hatte. Die maßgebendsten Arbeiten sind diejenigen von Collie und Tickle über die Salze des Dimethylpyrons, diejenigen von Kehrmann über Azoxonium- und Azthioniumsalze, die von A. v. Baeyer und Villiger über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und die von A. Werner über die Carboxonium- und Carbothioniumsalze. Letzterer hat, wie noch eingehend dargelegt werden soll, aus den Studien über die Oxoniumsalze Nutzen ziehen können für seine Bestrebungen um die Reform unserer chemischen Grundanschauungen und eine neue Theorie über die Konstitution der Oxoniumsalze aufgestellt.

Neben diesen rein chemischen Untersuchungen sind dann aus der Neuzeit auch die physikalisch-chemischen Arbeiten, insbesondere von J. W. Brühl und von P. Walden hervorzuheben, welche die Frage nach der Vierwertigkeit des Sauerstoffs und folglich auch diejenige nach der Konstitution der Oxoniumsalze geklärt haben.

Alle diese Arbeiten und die theoretischen Schlußfolgerungen, die sich aus denselben ergeben, sollen im nachfolgenden eingehend erörtert werden.

Zunächst aber mögen noch einige historische Bemerkungen Platz finden, die der ausgezeichneten Studie von P. Walden [1]) über die Vorgeschichte der Lehre vom vierwertigen Sauerstoff entnommen sind. Damit will ich diese Vorgeschichte keineswegs erschöpfend behandeln, sondern nur wichtige Daten aus derselben zur Kenntnis des Lesers bringen.

Die erste bestimmt formulierte Ansicht über die Vierwertigkeit des Sauerstoffs wurde 1864 von Naquet [2]) ausgesprochen und zwar, weil der Sauerstoff ein Analogon des Schwefels, Selens und Tellurs ist, und von diesen Elementen vierwertige Verbindungen (SCl_4, $SeCl_4$, TeJ_4 u. a.) bekannt sind.

Einen experimentellen Ausgang nahm die Ansicht von der Viel- bezw. Vierwertigkeit des Sauerstoffs erst 1875 mit Friedel's [3]) Untersuchungen über die Vereinigung von Methyläther mit Salzsäuregas, wobei die Verbindung $(CH_3)_2O \cdot HCl$ sich bildet. Nach der Feststellung der Existenzgebiete dieser Verbindung diskutiert Friedel die Konstitution des Körpers und kommt zum Schluß, daß dem Sauerstoff dieser Verbindung vier Valenzen innewohnen. Hierbei geht Friedel von der Anschauung aus, daß die Wertigkeit sowohl von der Temperatur, als auch von der

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 4185 [1901]. **35**, 1764 [1902].

[2]) Compt. rend. **58**, 381, 675 [1864].

[3]) Friedel, Bull. soc. chim. [2] **24**, 166, 241 [1875].

Natur der einwirkenden Elemente (Radikale) beeinflußt und bedingt wird; neben den normalen zwei Valenzen treten beim Sauerstoff unter gewissen Bedingungen noch zwei Supplementärvalenzen auf, wie solches (durch Cahours) auch für den Schwefel nachgewiesen worden war, indem aus $(CH_3)_2S$ und CH_3J die salzartige Verbindung des vierwertigen Schwefels

$$(CH_3)_2S\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown J\end{matrix}$$

sich bildet. Einen Beweis für die Quadrivalenz des Sauerstoffs erblickte Friedel in den von Rose nachgewiesenen Quadrantoxyden Ag_4O, Cu_4O u. a.; eine praktische Anwendung derselben findet er zur Erklärung der Verbindungen mit Kristallwasser. Wurtz [1]) gab dem Friedel'schen Körper die Formel

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}O\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown Cl\end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad \begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}O:Cl.H$$

und stellte sowohl für Kristallwasserverbindungen als auch Doppelsalze Strukturformeln mit vierwertigem Sauerstoff auf.

van 't Hoff verdanken wir folgende Betrachtungen, die er [1877] in seinen „Ansichten über die organische Chemie" ausgesprochen hat: Beim Vergleich der Sauerstoff- und Schwefel-Derivate bemerkt man, „daß zwei neue Sauerstoff- und Schwefel-Valenzen in den Vordergrund traten." .... „In seinen zwei ersteren Valenzen ist der Schwefel bestimmt negativ .... Ganz anders die dritte und vierte Valenz, die ... dem Schwefel eine basische Natur geben." .... „Auch beim Sauerstoff im Methylalkohol und Methyloxyd war dies schon ersichtlich; wo sonst genanntes Element als Bild des

[1]) Wurtz, Atomistische Theorie 305 ff. [1879].

negativen Charakters gewählt wird, äußern sich seine dritte und vierte Valenz bestimmt positiv, wie sich aus Verbindung von Methylalkohol mit Chloriden von schwächeren Metallen, besonders mit Antimonchlorid ergibt, sowie aus derjenigen von Methyloxyd mit starken Säuren."

Im Jahre 1895 tritt Brühl[1]) mit chemischen und physiko-chemischen Gründen für die Quadrivalenz des Sauerstoffs hervor.

Chronologisch folgen nun, von 1899 ab, die bereits angedeuteten wichtigen Experimentaluntersuchungen der Neuzeit.

So hat die Lehre von der Vierwertigkeit des Sauerstoffs nahezu vierzig Jahre bedurft, um endlich — insbesondere nach dem bahnbrechenden Vorgang von A. v. Baeyer und Villiger — in den Kreis der berechtigten Hypothesen aufgenommen zu werden. Wie fruchtbar sich diese Lehre bewiesen hat, wird aus den nachfolgenden Kapiteln deutlich hervorgehen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**. 2847, 2866 [1895]. Zeitschr. für physikal. Chem. **18**, 514 [1895].

II.

Salze des Pyrons und Dimethylpyrons.

Salzartige Verbindungen von stickstofffreien sauerstoffhaltigen Substanzen sind, wie erwähnt, schon seit längerer Zeit bekannt. So haben A. v. Baeyer und Emil Fischer[1]) eine Verbindung von Fluoresceïn mit Schwefelsäure und von Orcinphtaleïn mit Salzsäure dargestellt und analysiert. Kurze Zeit darauf haben Dale und Schorlemmer[2]) Verbindungen des Aurins mit Säuren beschrieben. Sie sagen: „Aurin hat nur schwach saure Eigenschaften und bildet mit Basen unbeständige Verbindungen. Dagegen ist es scharf ausgesprochene Base und verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche sehr beständig sind und ausgezeichnet kristallisieren.“ Untersucht wurde namentlich ein salzsaures und ein schwefelsaures Salz. Wallach[3]) untersuchte genauer schon früher beobachtete Additionsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren und Chineol. A. G. Perkin[4]) hat endlich eine ganze Reihe von salzartigen Verbindungen gelber Farbstoffe beschrieben und gezeigt, daß die Quercetingruppe, welche sich vom Pyron ableitet, besonders geneigt ist, salzartige Verbindungen zu liefern.

---

[1]) Baeyer u. Fischer, Ann. d. Chem. **183**, 27, 68 [1876].
[2]) Dale u. Schorlemmer, Ann. d. Chem. **196**, 84 [1879].
[3]) Wallach, Ann. d. Chem. **246**, 281 [1888].
[4]) Chem. Soc. Tr. **69**, 1439 [1896].

Während A. G. Perkin sowohl wie alle früheren Autoren diese Säureverbindungen entweder als Molekularverbindungen oder als chemische Verbindungen in dem älteren Sinne auffaßten, haben Collie und Tickle[1]) den Versuch gemacht, die Natur derselben durch Vierwertigkeit des Sauerstoffs zu erklären, indem sie annahmen, daß der Sauerstoff ebenso zwei- und vierwertig auftritt, wie der Stickstoff im Ammoniak drei- und in den Ammoniumsalzen fünfwertig. Sie nannten daher diese Substanzen Oxoniumsalze. Wir werden diese eben geschilderte Annahme von Collie und Tickle in der Folge kurz als „Oxoniumtheorie von Collie und Tickle" bezeichnen.

Collie und Tickle stellten Salze des Dimethylpyrons $C_7H_8O_2$ (Feist, Ann. d. Chem. **257**, 273 [1890])

```
            O
          /   \
  H3C.C         C.CH3
      ||        ||
      HC        CH
        \      /
           C
           ..
           O
```

mit den Halogenwasserstoffsäuren, Platinchloridwasserstoffsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure, Chloressigsäure, Salicylsäure und Pikrinsäure dar,[2]) d. h. Salze vom Typus der-

---

[1]) Collie u. Tickle, Transact. chemic. Society **75**, 710 [1899].

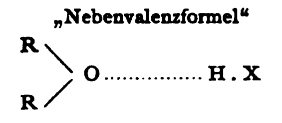
[2]) A. Werner erhielt durch Vermischen einer gesättigten Kupferchloridlösung mit Dimethylpyron das *Dimethylpyronkupferchlorid* $C_7H_8O_2CuCl_2$ (Ann. d. Chem. **322**, 312 [1902]). Diese Verbindung bildet, wie später noch ausführlicher besprochen wird, eine wichtige Stütze für die Annahme von Werner, daß die Oxoniumsalze nicht mit Hilfe von vierwertigem Sauerstoff zu erklären seien, sondern daß der Sauerstoff in ihnen eine ungesättigte Neben-

jenigen der (tertiären) Basen: $C_7H_8O_2HCl$;[1] $C_7H_8O_2HBr$; $C_7H_8O_2HJ$; $(C_7H_8O_2)_2H_2PtCl_6$; $C_7H_8O_2HNO_3$; $(C_7H_8O_2)_2 H_2C_2O_4$; $(C_7H_8O_2)_2C_4H_6O_6$; $C_7H_8O_2 . C_2H_3ClO_2$; $C_7H_8O_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Alle diese Salze sind also durch direkte Addition der Säure ohne Austritt von Wasser entstanden. Die Beständigkeit und das Verhalten dieser Verbindungen ließen sich durch die Annahme eines vierwertigen Sauerstoffes mit basischen Eigenschaften deuten; „wenn der Sauerstoff den Phosphor, Schwefel, Stickstoff in Basen vertreten kann, so kann man diese Sauerstoffverbindungen als Derivate einer hypothetischen Base, des *Oxoniumhydroxyds* $H_3O.OH$ annehmen", analog mit den hypothetischen Basen: $NH_4.OH$, $PH_4.OH$, $SH_3.OH$, $JH_2.OH$.

---

valenz besitze, deren Absättigung in mannigfaltiger Weise erfolgen kann. Wir werden diese Oxoniumtheorie von Werner noch eingehend behandeln. Einstweilen sei vorausgeschickt, daß bei den nach dieser Auffassungsweise geschriebenen Formeln die Nebenvalenzbindung durch eine punktierte Linie angedeutet ist, so daß man also für die Additionsverbindungen von Säuren an Sauerstoffverbindungen die

„Nebenvalenzformel"



erhält.

Da indessen die Eigenschaften vieler Oxoniumsalze durch Oxoniumformeln mit vierwertigem Sauerstoff gut erklärt werden können und da aus den seitherigen Publikationen nicht ersichtlich ist, ob die Werner'sche Oxoniumtheorie, die viel Wahrscheinliches für sich hat, allgemein akzeptiert wird, werden wir uns im nachfolgenden bei strukturchemischer Schreibweise teils der „Formeln mit vierwertigem Sauerstoff", teils der „Nebenvalenzformeln" bedienen.

Wir werden also die Oxoniumtheorie von Werner derjenigen von Collie und Tickle, welche vierwertigen Sauerstoff annimmt, an die Seite stellen.

[1]) Ein Dichlorhydrat des Dimethylpyrons und auch andere Salze desselben sind später von Baeyer und Villiger hergestellt worden. (Man vgl. Kapitel III.)

Die Konstitution von den Salzen des Dimethylpyrons muß also analog sein derjenigen von den Salzen der Stickstoffbasen:

```
         H     Cl                                H     Cl
          \   /                                   \   /
            O                                      NH
          /   \                                   /   \
 H3C.C         C.CH3                    H3C.C         C.CH3
     ||        ||           analog          ||        ||
     HC        CH                           HC        CH
          \   /                                  \   /
            C                                      C
            ..                                     ..
            O                                      O
```

Dimethylpyronchlorhydrat. Dimethylpyridonchlorhydrat.

Collie und Tickle sagen weiter über diese Salzbildung: „Die Tendenz des Sauerstoffs, Salze von bestimmter Zusammensetzung zu bilden, in denen die Vierwertigkeit desselben evident ist, kann nur eine schwache sein, und es wird daher nur in besonders günstigen Fällen möglich sein, die Isolierung dieser Verbindungen zu bewirken. Die Kombination eines Sauerstoffatoms mit fünf Kohlenstoffatomen zu einem Ringe scheint ein solcher günstiger Fall zu sein."

Wie Baeyer und Villiger[1]) kurze Zeit nachher gefunden haben, ist das einfache Sauerstoffatom in allen Formen, in denen es in der organischen Chemie vorkommt, zur Salzbildung befähigt, und es gelingt nicht nur in besonders günstigen Fällen, wie Collie und Tickle meinen, wohlcharakterisierte Sauerstoffsalze zu erhalten, sondern mit wenigen Ausnahmen immer, wenn man nur die richtigen Säuren wählt, und unter geeigneten Bedingungen arbeitet.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2680 [1901].

Als einen Beweis für die Salznatur der Verbindungen des Dimethylpyrons mit Säuren führen Collie und Tickle auch die elektrische Leitfähigkeit derselben in wässriger Lösung an; hierbei zeigen die einigermaßen konzentrierten Lösungen eine Abweichung (Verminderung) der Leitfähigkeitswerte gegenüber den der freien Säuren (Salzsäure und Oxalsäure), doch nähern sich mit steigender Verdünnung die Werte der Salze denen für die Säuren, d. h. in großer Verdünnung ist die Hydrolyse dieser Salze in das freie Dimethylpyron und die Säure HCl und $(COOH)_2$ nahezu vollständig. (Näheres hierüber findet sich in einem späteren Kapitel dieser Schrift.)

Aber nicht nur das Dimethylpyron, sondern auch das Pyron selbst ist, wie A. Werner[1]) gefunden hat, zur Salzbildung befähigt. Im Pyron kommt diese Eigenschaft allerdings in weniger stark ausgeprägtem Maße zur Geltung als im Dimethylpyron; sie zeigt sich jedoch in folgender Weise: Gibt man zu einer konzentrierten salzsauren Lösung von Platinchlorid Pyron zu, so scheidet sich nach Vermischen mit dem mehrfachen Volumen Alkohol das Chloroplatinat als fleischfarbenes Kristallpulver aus, welches die Zusammensetzung $PtCl_6\,H_2\,(C_5\,H_4\,O_2)_4$ hat. Es sei schon hier erwähnt, daß diese Verbindnng ein typisches Beispiel ist für die Forderungen, die sich aus der Werner'schen Oxoniumtheorie ergeben (man vgl. Kapitel V).

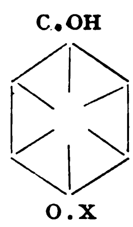
Werner hebt besonders hervor, daß analog diesen einfachsten Pyronsalzen wohl auch diejenigen Salze konstituiert sind, die sich nach A. G. Perkin von Luteolin, Morin und anderen Pflanzenstoffen ableiten. Die diesen Verbindungen zukommende, intensiv gelbe Farbe stimmt mit der-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3309 [1901]. Ann. d. Chem. **322**, 312 [1902].

jenigen der noch zu behandelnden Oxoniumsalze überein, was auf eine analoge Konstitution schließen läßt.[1])

[1]) Für die Gesamtheit dieser Verhältnisse glaubte Werner ein harmonisches Bild zu erhalten durch die Annahme, daß die Salzbildung bei den pyronartig konstituierten Verbindungen allgemein unter Bildung einer „quaternären" Oxoniumgruppe (vgl. Kapitel V) erfolge. Dies führte ihn dazu, für die Pyronsalze eine Wanderung des Säurewasserstoffs an das paraständige Ketonsauerstoffatom anzunehmen, so daß also die Pyronsalze als Paraoxypyroxoniumsalze aufzufassen und folgendermaßen zu formulieren wären:



Doch ist diese Annahme bald von ihm wieder verlassen worden.

III.

Eingehende Begründung der Oxoniumtheorie von Collie und Tickle durch A. v. Baeyer und Villiger.

Die Konstitution der Salze der Trialkylaminoxyde nach Willstätter.

R. Willstätter[1]) hat gefunden, daß unterchlorige Säure auf tertiäre Amine in der Weise einwirkt, daß unter Elimination von Alkohol ein Dialkylaminchlorid entsteht. Unter der Annahme, daß die primäre Wirkung der unterchlorigen Säure, ebenso wie bei der von J. v. Braun[2]) beobachteten Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine, in einer Addition besteht, muß dieses hypothetische Additionsprodukt die Formel I besitzen und z. B. beim Trimethylamin nach der Gleichung entstanden sein:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 - N \\ CH_3 \diagup \end{matrix} + Cl\,OH = \overset{\text{I}}{\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup Cl \\ CH_3 - & N & \\ CH_3 \diagup & & \diagdown OH \end{matrix}}$$

Da dieses aber sofort zerfällt, kann es nicht identisch sein mit dem äußerst beständigen Chlorhydrat der Trialkylaminoxyde. Willstätter sagt darüber:

„. . . Weit wahrscheinlicher erscheint es mir auf Grund unserer Versuche, daß den Derivaten der Aminoxyde eine

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1636 [1900].

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1438 [1900].

andere Konstitution zukommt, daß nämlich in diesen Verbindungen nicht die Stickstoffsauerstoffbindung der Angriffspunkt für diese Additionen ist, sondern der Sauerstoff allein, indem er in den vierwertigen Zustand übergeht (man vergleiche die Arbeiten von Collie und Tickle sowie Kehrmann). Den Trialkylaminoxydsalzen wären nach dieser Auffassung Formeln zuzuschreiben wie die folgende:

$$\begin{matrix} R_1 \searrow & & \nearrow H \\ R_2 - & N:O & \\ R_3 \nearrow & & \searrow Cl \end{matrix}$$."

Diese Betrachtungen Willstätter's gaben (man vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2684 [1901]) unter anderem den Anstoß zu den epochemachenden

Studien von A. v. Baeyer und Villiger.[1])

Durch diese Untersuchungen wurde zum erstenmale der Nachweis erbracht, daß das Sauerstoffatom in allen Formen, in denen es in organischen Verbindungen vorkommt, zur Salzbildung befähigt ist; daß also bei Anwendung geeigneter Säuren und unter geeigneten Bedingungen die Sauerstoffverbindungen ganz allgemein — und nicht nur in den bis dahin als Ausnahmefall und mit Reserve betrachteten wenigen Fällen — wohl charakterisierte Sauerstoffsalze liefern. Weiter ergab sich aus diesen Untersuchungen: Die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze entspricht ganz derjenigen der Ammoniumsalze.[2]) Auf jedes Wasserstoffion der Säure kommt ein Molekül der Sauerstoffbase. Mehrbasische Säuren geben neutrale und saure Salze.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2679, 3612 [1901]; 35, 1201 [1902].

[2]) Eine Ausnahme hiervon bildet jedoch das von A. Werner dargestellte Pyronsalz $PtCl_6H_2(C_5H_4O_2)_4$. Man vgl. hierüber Seite 11.

Was die Konstitution der Sauerstoffsalze anbetrifft, so sprechen nach den Darlegungen von v. Baeyer und Villiger außer dem Umstand, daß die Salze der Sauerstoffverbindungen wie die Ammoniumsalze zusammengesetzt sind, folgende Umstände für die Oxoniumtheorie von Collie und Tickle:

1. Die Sauerstoffsalze sind keine Verbindungen des zweiwertigen Sauerstoffs im Sinne der älteren Valenztheorie.

Für die Salze des einfach gebundenen Sauerstoffs ergibt sich dieser Satz von selbst. Für den doppelt gebundenen Sauerstoff glaubten v. Baeyer und Villiger[1]) außer bei anderen Verbindungen auch beim Dibenzalaceton den Beweis geführt zu haben, daß dem salzsauren Salz desselben nicht die Formel:

$$C_6H_5 . CH : CH . C(OH)Cl . CH : CH . C_6H_5$$

sondern:

$$C_6H_5 . CH : CH . \overset{\overset{HCl}{+}}{CO} . CH : CH . C_6H_5$$

zukommt. Doch ist diese Auffassung mit neueren Untersuchungen von Vorländer und Mumme[2]) nicht in Übereinstimmung zu bringen.

2. Die Einflüsse, welche die Basizität des Stickstoffs erhöhen und erniedrigen, wirken in demselben Sinne auf die Basizität des Sauerstoffs.

Das Wasser wird durch Eintritt von Alkyl für Wasserstoff zu einer schwachen Base, gerade wie der Eintritt von Alkyl das Ammoniak stärker basisch macht. In demselben

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2682, 2695 [1901].

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1470 [1903]. Man vergl. auch: J. Thiele und F. Strauß. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2375 [1903]. Hoogewerff und van Dorp koninkl. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **1903**, 13. u. chem. Central-Blatt **1903/II**, 284.

Sinne wird auch beim Schwefelwasserstoff der saure Charakter durch Alkylierung abgeschwächt, wie folgende Zusammenstellung verdeutlicht:

NH_3 Base	OH_2 neutral	SH_2 sauer
$N(C_2H_5)_3$ starke Base	$O(C_2H_5)_2$ schwache Base	$S(C_2H_5)_2$ neutral
$N(C_2H_5)_4OH$ sehr starke Base	$O(C_2H_5)_3OH$ hypothetische Base	$S(C_2H_5)_3OH$ Base.

Eine Bestätigung dieser Ansicht liefern auch die im vorstehenden (pag. 13) angeführten Betrachtungen von Willstätter, wonach den Salzen der Trialkylaminoxyde die Konstitution von Oxoniumverbindungen zuzuschreiben ist.

Durch den Eintritt negativer Gruppen, wie z. B. Phenyl in das Molekül, wird dem Sauerstoff keine Basizität verliehen, wie auch durch Phenylierung des Ammoniaks dessen Basizität aufgehoben wird. Phenol oder Benzophenon sind daher wie Triphenylamin ohne basischen Charakter.

Die schwächsten Aminbasen unterscheiden sich in bezug auf Salzbildung in nichts von den Sauerstoffverbindungen, und man ist daher berechtigt, letztere als schwache Basen zu bezeichnen. Der Einwand, daß die verschiedenartigsten Substanzen zu Molekülverbindungen zusammentreten können, wie es z. B. beim Krystallwasser, Kristallalkohol, Kristallchloroform der Fall ist, scheint v. Baeyer und Villiger gegenüber der Gesamtheit der Erscheinungen und der Übereinstimmung, welche die salzartigen Verbindungen der Sauerstoff- und der Stickstoff-Reihe zeigen, nicht stichhaltig zu sein. Vielmehr scheint ihnen, da die Art der Salzbildung und die Zahl der zusammentretenden Moleküle bei den Sauerstoffverbindungen und den schwachen Stickstoffbasen eine ganz übereinstimmende ist, die Annahme, daß die Salzbildung in beiden Gruppen dieselbe Ursache hat, vollständig berechtigt zu sein

Demnach wäre die Frage, ob man aus der Basizität des Sauerstoffs auf seine Vierwertigkeit schließen darf, in bejahendem Sinne zu beantworten. Es gelang allerdings nicht, eine dem Tetramethylammoniumjodid entsprechende Verbindung $O(CH_3)_3J$ aus $O(CH_3)_2 + CH_3J$ zu bereiten.

Aber es dürfte in der recht beständigen Grignardschen Ätherverbindung des Magnesiummethyljodids eine chemische Verbindung des vierwertigen Sauerstoffs von folgender Formel vorliegen:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown & & \diagup MgCH_3 \\ & O & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown J \end{matrix}$$

Diese Substanz entspricht ganz den additionellen Verbindungen des Äthers mit negativen Metallchloriden, z. B. mit Zinnchlorid:[1])

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown & & \diagup SnCl_3 \\ & O & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown Cl \end{matrix}$$

und weiterhin den Verbindungen tertiärer Basen mit Metallchloriden. Übrigens macht sich bei derartigen Additionen auch die amphotere Natur des Sauerstoffs geltend, da in der von Gomberg entdeckten Verbindung des Äthers mit Triphenylmethyl (siehe Seite 30)

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown & & \diagup C(C_6H_5)_3 \\ & O & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$$

der Sauerstoff mehr einen negativen Charakter zu tragen scheint.

Nachdem wir nun die theoretischen Erörterungen und die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung von von

---

[1]) Auch die kürzlich von Kohler (Am. chem. Journ. 27, 241 [1902]) beschriebenen ätherhaltigen Aluminiumchloridverbindungen gehören zu derselben Klasse der Derivate von Oxoniumbasen.

Baeyer und Villiger zusammengefaßt haben, wollen wir die Einzelheiten dieser Studien etwas näher betrachten.

Zur Untersuchung kamen als „Sauerstoffbasen“:

1. Körper mit Äthersauerstoff, 2. Alkohole, 3. Säuren, 4. Ester, 5. Aldehyde, 6. Ketone.

Die zur Darstellung salzartiger Verbindungen in Anwendung gebrachten Säuren sind:

Oxalsäure, welche, wie schon Collie und Tickle beim Dimethylpyron gefunden haben, in hervorragendem Maße die Eigenschaft besitzt, gut krystallisierende Oxoniumsalze zu liefen; ferner Ferrocyanwasserstoff, Ferricyanwasserstoff, Kobalticyanwasserstoff, Phosphorwolframsäure, Platincyanwasserstoff, Platinchloridwasserstoffsäure.

Manche „Sauerstoffbasen“ verbinden sich mit diesen komplexen Säuren direkt in wässeriger Lösung, bei den meisten ist jedoch Salzsäure-Zusatz erforderlich. Hierzu wurde in der Regel eine Lösung von Ferro-, Ferri- oder Kobalticyankalium angewendet, die mit Salzsäure bis zur beginnenden Fällung der komplexen Säure versetzt war.

Die Lösungen hatten für qualitative Versuche folgende Zusammenstellung:

1. 5 g Ferrocyankalium, 25 g Wasser, 25 g 20prozentige Salzsäure.

2. 20 g Ferricyankalium, 50 g Wasser, 60 g konz. Salzsäure. Die wäßrige Lösung des Salzes wurde in die Salzsäure gegossen und von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert. Die Ferricyanwasserstoffsäure scheint am meisten Neigung zur Bildung von Salzen zu zeigen, ihre Anwendung hat aber den Übelstand, daß sie ein sehr starkes Oxydationsmittel ist. [1]) Sie darf daher nur mit Vorsicht angewendet werden.

3. 3 g Kobalticyankalium, 9 g Wasser, 9 g konz. Salzsäure. Die Lösung wurde von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert. Die Kobalticyanwasserstoffsäure zeigt nicht so große Tendenz zur Salzbildung wie die Ferricyanwasserstoffsäure, sie hat aber vor dieser die große Beständigkeit voraus und vor der Ferrocyanwasserstoffsäure die viel größere Löslichkeit, welche wie bei der Ferricyanwasserstoffsäure die Anwendung konzentrierter Salzsäure gestattet.

---

[1]) Man vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3613 [1901].

Klasse I. Äther.

Dimethyläther gibt, wie bereits erwähnt, eine von Friedel (Bull. Soc. Chim. **24**, 160 u. 241 [1875]) genau studierte Verbindung mit Chlorwasserstoff von der Formel $HCl(CH_3)_2O$. Dieselbe existiert sowohl im flüssigen als auch im gasförmigen Zustande.

Diäthyläther, $(C_2H_5)_2O$, gibt mit Ferrocyanwasserstoffsäure nach Beobachtungen von Etard und Bémont [1]) sowie von K. C. Browning [2]) eine Verbindung mit 2 Mol. Äther, nach von Baeyer und Villiger nimmt trockene Ferrocyanwasserstoffsäure etwa 2,7 Mol. Äther auf. Sie erhielten durch Fällung einer methylalkoholischen Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Äther eine Äther-Methylalkohol-Verbindung derselben. Mit Ferricyanwasserstoff liefert Diäthyläther eine in braunen Nadeln, mit Kobalticyanwasserstoff eine in farblosen Nadeln krystallisierende Verbindung.

Diisoamyläther, $(C_5H_{11})_2O$, gibt mit Kobalticyanwassertoff und Salzsäure die Verbindung $C_{10}H_{22}O + H_3CO(CN)_6 + 2H_2O$ (salmiakähnliches, durch Wasser zersetzbares Pulver).

Anisol, $C_6H_5OCH_3$, gibt mit Ferricyanwasserstoff sechsseitige Tafeln. *Paraldehyd*, $C_6H_{12}O_3$, gibt mit Ferrocyanwasserstoff große, rhombische Blätter.

Klasse II. Äthylenoxyd und verwandte Substanzen.

Äthylenoxyd, C_2H_4O, gibt mit Ferrocyanreagens eine eisähnliche Verbindung, die aber noch nicht genügend untersucht ist. Das Äthylenoxyd besitzt entgegen einer

---

[1]) Compt. rend. **99**, 972 [1884].

[2]) Transact. Chemic. Society **77**, 1233 [1900]; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 93 [1902].

vielfach verbreiteten Ansicht kaum merklich basische Eigenschaften, wie Bredig[1]) und J. Walker[2]) aus physikalisch chemischen Untersuchungen schließen. Das *Bromhydrat des Methylenoxyds* von der Formel CH_2 : OHBr will neuerdings L. Henry (Bull. Acad. roy. Belgique **1903**, 495) erhalten haben.

Cineol[3]), $C_{10}H_{18}O$, verbindet sich mit Phosphorsäure im Verhältnis von 2 : 1 Molekül, ebenso mit Oxalsäure. Mit Ferrocyanwasserstoff bildet es die Verbindung $2\,C_{10}H_{18}O + H_4Fe(CN)_6 + {}^1/_2\,H_2O$, mit Ferricyanwasserstoff die Verbindung $2\,C_{10}H_{18}O + H_3Fe(CN)_6 + 3\,H_2O$ (gelbe Prismen), welche beim Verreiben mit einer Lösung von Cineol in Aceton in die Verbindung $2\,C_{10}H_{18}O + C_3H_6O + H_3Fe(CN)_6 + 3\,H_2O$ übergeht. Mit Kobalticyanwasserstoff bildet Cineol eine in farblosen Nadeln krystallisierende Verbindung, auch mit Nitroprussidwasserstoff und Platincyanwasserstoff vereinigt es sich.

Klasse III. Alkohole.

Mit *Äthylalkohol* und *Methylalkohol* wurden folgende Verbindungen erhalten. Beim Einleiten von Salzsäuregas

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 116 [1896].

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 4117 [1901].

3) Zur Reindarstellung komplexer Säuren ist die Bereitung von Oxoniumsalzen derselben mit Cineol, wie von Baeyer und Villiger (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1206 [1902]) hervorheben, sehr geeignet. Man schüttelt die angesäuerte Lösung eines Alkalisalzes der Säure mit Cineol, wäscht den Niederschlag mit 20prozentiger Salzsäure zur Entfernung von Chlorkalium oder Chlornatrium, trocknet im Vacuum über Natronkalk, bis sich kein Chlor mehr nachweisen läßt, zerlegt ihn mit Wasser und entfernt das abgeschiedene Cineol, entweder durch Ausäthern oder durch Destillation im Vacuum bei 30—40°. Die wässrige Lösung der Säure wird dann im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Krystallisation eingedunstet. Auf diesem Wege wurden von v. Baeyer und Villiger Kobalticyanwasserstoff, Nitroprussidwasserstoff und Platincyanwasserstoff dargestellt.

in eine alkoholische Lösung von Ferrocyanwasserstoff entsteht eine schön krystallisierte Verbindung $C_{18}H_{42}O_6N_6Cl_2Fe$, welche Buff[1]) für eine additionelle Verbindung von Ferrocyanäthyl, Chloräthyl und Wasser, Freund[2]) dagegen für einen Imidoäther $H_4FeC_6(:NH)_6(OC_2H_5)_6 + 2HCl$ gehalten hat. Es dürfte hier jedoch nach von Baeyer und Villiger eine Doppelverbindung $Fe(CN)_6H_4(C_2H_5.OH)_4 + 2C_2H_5.OHHCl$ vorliegen, welche dem analogen Ammoniakderivat $Fe(CN)_6H_4(NH_3)_4 + 2NH_3.HCl$ von Bunsen entsprechen würde. Auch mit Alkohol allein vereinigt sich die Ferrocyanwasserstoffsäure. Läßt man ihre alkoholische Lösung über Chlorcalcium eindunsten, so hinterbleibt ein Öl (wohl die Verbindung mit 4 Molekülen Alkohol), das zu großen, durchsichtigen Tafeln der Zusammensetzung $H_4Fe(CN)_6 + 3C_2H_6O$ erstarrt. Dieselben sind sehr unbeständig und zerfallen an der Luft zu einem weißen Pulver. Die Substanz, welche Freund durch Zusatz von Äther zur alkoholischen Lösung der Buff'schen Substanz erhalten hat, dürfte entweder die Ferrocyanwasserstoffverbindung des Äthers oder eine gemischte Verbindung der Säure mit Äther und Alkohol gewesen sein.

Eine über Chlorcalcium verdunstende methylalkoholische Ferrocyanwasserstofflösung scheidet die *Methylalkoholdoppelverbindung* in glänzenden, leicht verwitternden Nadeln ab.

Nach V. Than[3]) bilden sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Platincyanwasserstoff morgenrote Krystalle, die er als krystallwasserhaltiges Platincyanäthyl, Freund[4]) dagegen als einen Imidoäther aufgefaßt hat. Nach v. Baeyer und Villiger ist diese relativ beständige Verbindung nichts anderes als die salz-

---

[1]) Ann. d. Chem. **91**, 253 [1854].
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 931 [1888].
[3]) Ann. d. Chem. **107**, 315 [1858].
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 937 [1888].

artige Verbindung der Platincyanwasserstoffsäure mit Äthylalkohol, welche den gewöhnlichen Salzen dieser Säure entspricht:

$$Pt(CN)_6H_2 + 2\,C_2H_5.OH$$

Die Alkoholverbindung der Platincyanwasserstoffsäure ist beständiger wie die der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Es empfiehlt sich hiernach die Platincyanwasserstoffsäure anzuwenden, wenn es sich darum handelt, eine möglichst beständige, krystallisierende Verbindung eines sauerstoffhaltigen, organischen Körpers darzustellen. Vielleicht ist es möglich, dieselbe in Zukunft in ähnlicher Weise zur Charakterisierung sauerstoffhaltiger, organischer Verbindungen zu verwenden, wie man sich bisher der Platinchlorwasserstoffsäure zur Abscheidung stickstoffhaltiger Basen bediente.

Amylalkohol gibt mit Ferricyanreagens und viel Salzsäure Nadeln.

Borneol, $C_{10}H_{18}O$, gibt mit Ferro-, Ferri- und Kobalticyanwasserstoff Verbindungen, wenn man die Benzollösung mit dem Reagens schüttelt, mit Kobalticyanreagens die Verbindung $2\,C_{10}H_{18}O + H_3CO(CN)_6$.

Menthol, $C_{10}H_{20}O$ und *Tetrahydrocarveol,* $C_{10}H_{20}O$, geben mit Ferricyanreagens und Salzsäure undeutlich krystallinische Pulver.

Trimethylcarbinol, $C_4H_{10}O$ und *Amylenhydrat,* $C_5H_{12}O$, geben mit Ferrocyanreagens Nadeln.

Trianisylcarbinol gibt außer den Carbonium- auch Oxoniumsalze,[1]) z. B. ein Nitrat von der Zusammensetzung

$$C\begin{cases}(C_6H_4.OCH_3)_3 \\ NO_3\end{cases} + 1\tfrac{1}{2}\,HNO_3$$

---

[1]) Baeyer und Villiger Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1200 [1902].

Klasse IV. Säuren.

Hierher gehört das von Steiner[1]) beschriebene *Perbromid des Bromhydrats der Essigsäure.*

Klasse V. Ester.

Mit Ferricyanreagens und Salzsäure geben *Essigester* flache Prismen, *Benzoësäureäthylester* orangefarbene Nadeln, *Oxalsäureäthylester* rhombische Täfelchen, *Valeriansäureisoamylester,* $C_{10}H_{20}O_2$, undeutlich krystallinisches Pulver Das *Ferrocyanhydrat des Oxalsäureäthylesters* hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4 + H_4Fe(CN)_6$.

Klasse VI. Aldehyde.

Önanthol, $C_7H_{10}O$, gibt mit Ferricyanreagens ein krystallinisches Pulver. *Benzaldehyd* gibt mit Ferrocyanreagens eine amorphe Verbindung, mit Ferricyanreagens orangefarbene Nadeln, mit Kobalticyanreagens dünne Prismen. *Zimmtaldehyd,* C_9H_8O, gibt mit Ferrocyanreagens rhombische Täfelchen, mit Ferricyanreagens ein Krystallpulver, mit Platinchloridwasserstoffsäure orangerote Prismen. *Oxalsaurer Zimmthaldehyd,* $2\,C_9H_8O + C_2H_2O_4$, krystallisiert aus der Lösung von wasserfreier Oxalsäure in 50^0 warmem Zimmtaldehyd in tetraëderähnlichen Formen vom Schmp. $60—62^0$.

Klasse VII. Ketone.

Die Klasse der Ketone ist durch die Leichtigkeit der Salzbildung ausgezeichnet. Von den untersuchten Ketonen gab nur das *Benzophenon,* wahrscheinlich wegen zu großer Negativität, keine Verbindung.

Ein Salz der *Ferrocyanwasserstoffsäure mit Aceton* erhält man in Blättchen der Zusammensetzung $H_4Fe(CN)_6 + C_3H_6O$, wenn man eine methylalkoholische Lösung der Säure

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 184 [1872].

mit Aceton vermischt und das ausgeschiedene Öl mit Aceton verreibt, bis es sich in ein trockenes Pulver verwandelt hat. Auch mit Cineol und Ferricyanwasserstoff verbindet sich das Aceton, wie bereits erwähnt zu einer Art von Doppelsalz.

Diäthylketon, $C_5H_{10}O$, gibt mit Ferrocyanreagens rhombische Blätter, mit Ferricyanreagens ein Krystallpulver. *Dipropylketon*, $C_7H_{14}O$, gibt mit Ferrocyanreagens unregelmäßige Krystallblätter, mit Ferricyanreagens ein Öl. *Acetophenon*, C_8H_8O, gibt mit Ferrocyanreagens rhombische und sechsseitige Täfelchen, mit Ferricyanreagens eine amorphe Verbindung. *1—Methylcyklohexanon (3)*, $C_7H_{12}O$, gibt mit Ferrocyanreagens ein aus Stäbchen bestehendes Krystallpulver, mit Ferricyanreagens Nädelchen. *Menthon*, $C_{10}H_8O$, gibt mit Ferrocyanreagens ein undeutlich krystallinisches Pulver, mit Ferricyanreagens kleine Nadeln. *Tetrahydrocarvon*, $C_{10}H_{18}O$, gibt mit Ferrcoyanreagens lange Nadeln, mit Ferricyanreagens ein krystallinisches Pulver. *Suberon*, $C_7H_{12}O$, gibt mit Ferrocyanreagens kleine Prismen, mit Ferricyanreagens kleine Nädelchen. *p—Diketohexamethylen*, $C_6H_8O_2$, gibt mit Phosphorwolframsäure lange Nadeln.

Campher gibt nach Kekulé und Fleischer[1]) mit Jodwasserstoff ein krystallisierendes, durch Wasser leicht zersetzliches Salz von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O + HJ$, mit Salpetersäure nach Kachler[2]) ein öliges Salz, welches ebenfalls leicht durch Wasser zersetzt wird und wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{16}O + HNO_3$ hat.

Campher, in Ligroin gelöst, gibt mit Ferrocyanreagens amorphe Häute, ebenso mit Ferricyanreagens; eine Lösung von Campher in Benzol gibt mit Kobalticyanwasserstoff die in Nadeln krystallisierende Verbindung $2\,C_{10}H_{16}O + H_3CO(CN)_6 + 2\,H_2O$.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 936 [1873].

[2]) Ann. d. Chem. **159**, 283 [1871].

Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, gibt mit Ferrocyan- und Ferricyanreagens amorphe Verbindung. *Caron*, $C_{10}H_{16}O$, gibt mit Ferrocyanreagens ein amorphes Pulver, mit Ferricyanreagens Nadeln. *Mesithyloxyd*, $C_6H_{10}O$ und *Phoron*, $C_9H_{14}O$, geben mit Ferrocyanreagens Krystallpulver. *Benzalaceton*, $C_{10}H_{10}O$, gibt mit Ferrocyanreagens Täfelchen, mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure die in orangegelben Prismen krystallisierende Verbindung $2\,C_{10}H_{10}O + H_2PtCl_6 + 2\,H_2O$. *Inaktives Dihydrocarvon*, $C_{10}H_{16}O$ und *Carvon*, $C_{10}H_{14}O$, geben mit Ferrocyanreagens krystallinische Verbindungen. *Carvenon*, $C_{10}H_{16}O$, gibt mit Ferricyanwasserstoff Nädelchen. *Chinon*, $C_6H_4O_2$, gibt mit Phosphorwolframsäure hellgelbe, sechsseitige Täfelchen.

Dimethylpyron, $C_7H_8O_2$, gibt mit Ferrocyanreagens ein schwerlösliches Krystallpulver, mit Ferricyanreagens gelbe, dicke Prismen und Täfelchen, mit Kobalticyanreagens rhombische Täfelchen, mit Phosphorwolframsäure weiße Nädelchen. Mit Salzsäure bildet das Dimethylpyron außer dem von Collie und Tickle dargestellten Chlorhydrat (man vgl. pag. 7) auch ein Dichlorhydrat.

Auch die Phosphorsäure- und Arsensäureverbindungen, welche Klages[1]) und Raikow[2]) aus aromatischen Ketonen, Aldehyden und Estern dargestellt haben, dürften nach Ansicht von v. Baeyer und Villiger in die Klasse der Oxoniumsalze gehören. Wir werden diese Verbindungen sogleich näher besprechen (pag. 28).

Salze von Chinonen.

Die Bildung von Salzen der Chinone sei deshalb besonders hervorgehoben, weil die Entstehung von Sauerstoffsalzen zuerst bei solchen Farbstoffen beobachtet worden ist, welche eine chinoïde Gruppe enthalten.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1298 [1898]; **32**, 1549 [1899].

[2]) Chem. Zeit. **1900**, 367; **1901**, 1134.

Kehrmann und Mattisson[1]) haben die Beobachtung von von Baeyer und Villiger, daß das gewöhnliche Chinon, wie eben erwähnt, eine Verbindung mit Phosphorwolframsäure bildet[2]) weiter verfolgt und gefunden, daß es leicht gelingt, ein schön kristallisiertes Nitrat des Phenanthrenchinons zu isolieren. Es bildet lange, glänzende Prismen von der Farbe des Kaliumbichromats und ist ein Mononitrat von der wahrscheinlichen Formel

$$C_{12}H_8\begin{matrix} C:O\diagup^{H} \\ C:O\diagdown O.NO_2 \end{matrix}$$

Weniger leicht läßt sich ein Sulfat desselben Chinons in roten Nadeln erhalten. *Wenn man die Farbreaktionen des Phenanthrenchinons betrachtet, kommt man zum Schluss, dass dasselbe zwei Reihen von Salzen bildet.* Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist gelblich-grün gefärbt und enthält offenbar ein Salz, an dessen Bildung beide Sauerstoffatome beteiligt sind. Verdünnt man vorsichtig mit Wasser, so wird die Lösung schön gelblich-rot, und das dem roten Nitrat entsprechende Sulfat, welches viel löslicher ist als dieses, krystallisiert bisweilen in langen, roten Nadeln. Verdünnt man noch weiter mit Wasser, so tritt schließlich vollkommene Hydrolyse unter völliger Ausfällung des Chinons ein.

Noch schöner als bei dem Phenanthrenchinon läßt sich die *Existenz von zwei charakteristisch gefärbten Salzreihen*

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1209 [1902].

[2]) Auf ein eigentümliches, von H. Decker und Solonina beschriebenes Oxoniumnitrat, das man sich vom Thymochinon abgeleitet denken kann, sei hier nur verwiesen. Man vgl. also Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3217, 3221 [1902]; **36**, 2886 [1903].

bei dem Chrysochinon zeigen. Die Lösung dieses Körpers in englischer Schwefelsäure ist prachtvoll violetstichig blau (zweisäuriges Salz). Verdünnt man nun vorsichtig mit Wasser, so tritt ein Moment ein, wo die Lösung eine chokoladenbraune Farbe annimmt und, bei richtig gewählter Konzentration, zu einem Brei feiner, dunkelbrauner Nädelchen (einsäuriges Salz) erstarrt. Durch viel Wasser werden diese dann in freie Säure und hell ziegelrotes Chinon zerlegt.

Da die Orthochinone die Prototype einer großen Anzahl von Farbstoffen sind, so bieten ihre Salze ein spezielles Interesse, und es wäre wünschenswert, daß dieselben einer eingehenden Untersuchung unterzogen würden.

Verbindungen von Phenolen mit sauerstoffhaltigen organischen Substanzen.

Man kennt schon seit längerer Zeit eine größere Anzahl meist gut charakterisierter Doppelverbindungen von Phenolen mit Ammoniak und Aminen, welche sich ihrer Zusammensetzung nach als Ammoniumsalze formulieren lassen.

A. von Baeyer[1]) und Villiger haben nun gefunden, daß gerade diejenigen sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche besondere Neigung besitzen, sich mit Säuren zu verbinden, auch leicht Phenole addieren und zwar in einem Verhältnis, welches den Phenolaten der Basen entspricht. Man darf diese Verbindungen, die sich alle leicht durch Umkristallisieren des Phenols aus der sauerstoffhaltigen Komponente bereiten lassen, als Oxoniumsalze auffassen.

In den folgenden Tabellen, die von Baeyer und Villiger entworfen haben, sind diese Verhältnisse zusammengestellt.

In der Tabelle A bedeutet die erste Zahl die Anzahl der Moleküle der Base, die zweite die des Phenols.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 343 [1902].

In der Tabelle B bedeutet die erste Zahl die Anzahl der Moleküle der sauerstoffhaltigen Substanz, die zweite diejenige der Phenolmoleküle.

Tabelle A.

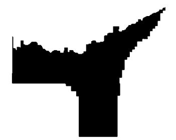
	Phenol	β-Naphtol	o-Kresol	Resorcin	Brenzcatechin	Hydrochinon	Pyrogallol	Phloroglucin
Ammoniak	—	—	—	1 : 1	—	—	1 : 1	—
Hydrazin	—	—	—	—	—	1 : 1	—	—
Diäthylendiamin	1 : 1	—	—	—	—	1 : 1	—	—
Hexamethylentetramin	1 : 3	—	—	1 : 1	1 : 2	1 : 1	1 : 2	1 : 1
Harnstoff	1 : 2	—	—	—	—	—	—	—
Anilin	1 : 1	1 : 1	—	—	—	2 : 1	2 : 1	—
p-Toluidin	1 : 1	1 : 1	—	—	—	2 : 1	—	—
α-Naphtylamin	1 : 1	—	—	—	—	—	—	—
Antipyrin	—	—	1 : 1	1 : 1	2 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 1

Tabelle B.

	Resorcin	Hydrochinon	Pyrogallol
Cineol	2 : 1	—	1 : 1
Oxalester	—	1 : 1	—
Zimmtaldehyd	—	2 : 1	—
Dimethylpyron	—	1 : 1	—
Amylenhydrat	—	1 : 1	—
Trimethylcarbinol	—	1 : 1	—
Campher	1 : 1 und 2 : 1	—	—

Verbindungen aromatischer Ketone, Aldehyde und Säureester mit Orthophosphorsäure und Arsensäure.

Die Bildung von Doppelverbindungen fettaromatischer Ketone mit Phosphor- und Arsensäure ist zuerst von Klages



und Allendorf [1]) in der Reihe des Acetophenons beobachtet und dann von Klages und Lickroth [2]) näher studiert worden. Zunächst betrachtete Klages diese Verbindungen als Phosphorsäureester der an sich unbeständigen Orthoketone $\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ und gab ihnen die Formel

$$\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} OH \\ O.PO \langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix}$$

A. von Baeyer hat alsdann, wie eben erwähnt, die Ansicht ausgesprochen, daß diese Verbindungen zur Klasse der Oxoniumsalze zu rechnen sind und Klages [3]) schloß sich dieser Ansicht an.

Neuerdings hat Raikow [4]) gefunden, daß aromatische Säureester und Aldehyde ebenfalls die Fähigkeit zeigen, sich mit Orthophosphorsäure und mit Arsensäure zu vereinigen, so daß, von verschiedenen Ausnahmen abgesehen, Substanzen, die den Rest

$$C_6H_5—\dot{C}:O$$

enthalten, zur Bildung von Oxoniumsalzen befähigt sind, sobald die Karbonylgruppe mit Wasserstoff (Gruppe der Aldehyde), mit Alphyl (Gruppe der Ketone) oder mit dem Oxyalkylrest (Gruppe der Säureester) verbunden ist.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1298 [1898].
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1549 [1899].
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2313 [1902].
[4]) Chemiker-Zeitung **1900**, 367; **1901**, 1134.

Die Verbindungsfähigkeit der genannten Körperklassen mit Orthophosphorsäure ist allerdings sehr von dem Bau des Moleküls abhängig und es ist in dieser Richtung folgendes ermittelt worden:

1. Ketone mit diortho-ständigen Substituenten sind zur Bildung von Oxoniumsalzen mit Phosphorsäure nicht befähigt.[1])

2. Ketone vom Typus des Acetophenons vereinigen sich in der Regel mit Phosphorsäure zu Salzen der allgemeinen Formel $C_6H_5 . CO . R, H_3PO_4$; aber auch hier gibt es Ausnahmen.

3. Fettaromatische Ketone, in denen der mit der Karbonylgruppe verbundene Alphylrest größer ist als CH_3, bilden gewöhnlich mit Phosphorsäure keine Oxoniumsalze. Einzige, bisher beobachtete Ausnahme ist das Propionylpseudocumol,[2]) welches ein gut kristallisiertes beständiges Doppelsalz liefert.

4. Die Aldehyde weichen von den Ketonen darin ab, daß die Reaktionsfähigkeit schon bei Ersatz nur eines Orthowasserstoffs aufhört und auch von der chemischen Natur der Substituenten sehr abhängt.[3])

5. Während Methylbenzoat sich sehr leicht mit Orthophosphorsäure verbindet, reagieren dagegen die höheren Ester der Benzoësäure damit nicht mehr.

Äther- und Ester-Verbindungen des Triphenylmethyls.[4])

Durch die Einwirkung von verschiedenen Metallen auf Triphenylchlormethan entsteht bekanntlich, wie M. Gom-

---

[1]) Man kann für diesen Fall räumliche Verhältnisse im Sinne der V. Meyer'schen Theorie in betracht ziehen. Vgl. Jul. Schmidt: „Über den Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen", Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke. 1902.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1563 [1899].

[3]) Näheres hierüber siehe Raikow, Chem. Ztg. **24**, 367 [1900].

[4]) M. Gomberg, Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 501 [1901]. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2730 [1901]; **35**, 1822, 2397 [1902].

berg gefunden hat, ein stark ungesättigter Kohlenwasserstoff, das Triphenylmethyl, dessen Konstitution am besten durch die Formel $(C_6H_5)_3C$ darzustellen ist.

Dieser Kohlenwasserstoff vereinigt sich nicht nur mit dem atmosphärischen Sauerstoff, sondern auch mit verschiedenen Sauerstoffverbindungen und zwar ganz allgemein mit Äthern und Säureestern. So wurden Verbindungen erhalten mit Diäthyl-, Methylpropyl-, Aethylpropyl-, Methylbenzyl-Äther, mit Essigester und anderen Estern. Diese Äther- und Ester-Verbindungen verhalten sich, analog dem Triphenylmethyl selbst, wie ungesättigte Körper und bestehen aus einem Mol. Äther oder Ester und zwei Molekülen Kohlenwasserstoff. **Gomberg** nimmt an, daß hier Derivate des vierwertigen Sauerstoffs vorliegen, so daß z. B. die Verbindungen mit Diäthyläther (I) und mit Essigester (II) folgendermaßen zu formulieren wären:

I.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown & & \diagup C(C_6H_5)_3 \\ & O & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$$

II.

$$\begin{matrix} \overset{O}{\underset{\cdot\cdot}{}} & & \\ CH_3.C \diagdown & & \diagup C(C_6H_5)_3 \\ & O & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$$

Anhang:

Über Verbindungen des Antimonpentachlorids mit sauerstoffhaltigen organischen Substanzen.

Anknüpfend an die Arbeiten von v. **Baeyer** und **Villiger** wiesen A. **Rosenheim** [1]) und seine Mitarbeiter auf die Additionsfähigkeit verschiedener sauerstoffhaltiger organischer Substanzen gegenüber Antimonpentachlorid und

[1]) A. Rosenheim und Stellmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3377 [1901]. A. Rosenheim und Loewenstamm, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1115 [1902]. A. Rosenheim, Loewenstamm und Singer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1833 [1903].

anderen Metallchloriden hin. Sie studierten dieselbe eingehend und erklären sie durch die basische Natur des Sauerstoffs.[1])

Im Verlaufe größerer Studien über Doppelsalze und Molekularverbindungen der Halogenide von Elementen mit sehr geringer Elektroaffinität beobachteten Rosenheim und Stellmann, daß die Antimonpentahalogenide sich sehr leicht mit tertiären Aminen sowie mit zahlreichen sauerstoffhaltigen organischen Substanzen vereinigen. Die Neigung der letzteren zur Vereinigung mit Metallhalogeniden war allerdings schon viel früher durch die Versuche von Demarçay[2]) über Molekularverbindungen des Titantetrachlorids und die zur Aufklärung der Friedel-Crafts'schen Reaktion ausgeführten Arbeiten von Gustavson, Nencki und anderen erwiesen.

Daß Alkohole und Äther sich mit Antimonpentachlorid verbinden, hat schon Williams[3]) gezeigt.

Aus den Untersuchungen von Rosenheim und Stellmann geht nun hervor, daß die Aldehyde und Ketone besonders leicht mit Antimonpentachlorid reagieren. So z. B. erhielten sie aus

Acetaldehyd die Verbindung $SbCl_5$, $CH_3.CHO$,
Benzaldehyd „ „ $SbCl_5$, $C_6H_5.CHO$,
Aceton „ „ $SbCl_5$, $(CH_3)_2CO$,

Andererseits reagieren Phenole, die nach Baeyer und Villiger keine Salze bilden, auch hier nicht.

Die Arbeit von Rosenheim und Loewenstamm ergab, daß auch die organischen Säuren mit Antimonpentachlorid leicht Verbindungen geben und zwar nehmen sie

---

[1]) Daß die Grignard'sche Ätherverbindung des Methylmagnesiumjodids nach Baeyer und Villiger ein Doppelsalz der Oxoniumbase $(C_2H_5)_2O$ ist, haben wir im Vorhergehenden erwähnt. Daß sich auch Werner's Carboxoniumsalze leicht mit Metallsalzen verbinden, wird in einem der späteren Kapitel besprochen werden.

[2]) Compt. rend. 76, 1414.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1135 [1876].

so viel Moleküle desselben auf, als sie Karbonylgruppen enthalten.[1]) Daß die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Verbindungen in erster Linie durch die Anzahl der vorhandenen Karbonylgruppen bedingt ist, geht aus der Zusammensetzung

$$CH_3 . \mathbf{CO} . CH_2 . \mathbf{CO} . OC_2H_5, 2\,SbCl_5$$

der Acetessigesterverbindung hervor.

Es ist wohl kaum zweifelhaft, daß ein Parallelismus zwischen den angeführten Antimonpentachloridverbindungen und den „Sauerstoffsalzen" von v. Baeyer und Villiger vorliegt, so daß die Entstehungsursache der Verbindungen in beiden Fällen dieselbe sein dürfte; nämlich die „basische" Natur, wie Rosenheim nach dem Vorschlage von Vorländer[2]) es ausdrückt, die „ungesättigte" Natur des Sauerstoffs. Es würde sich dann z. B. für die Verbindungen mit Säuren die Konstitution

$$R.C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown SbCl_4 \end{matrix} \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

ergeben.

Auch andere anorganische Chloride[3]) und Bromide wie die des Wolframs, Molybdäns,[4]) Siliciums, Titans,[5]) Zinns,[6]) Thoriums, Bors,[5]) Eisens und Platins vereinigen sich nach Untersuchungen von Rosenheim und seinen Schülern leicht mit organischen Sauerstoffverbindungen.

---

[1]) Eine Ausnahme scheint nur die Malonsäure zu machen, welche nur 1 Mol. $SbCl_5$ aufnimmt, doch ist die Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen noch nicht ganz sicher ermittelt.

[2]) Ann. d. Chem. **320**, 116.

[3]) Rosenheim u. a., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1833 [1903].

[4]) Inaugural-Dissertat. B. Kalischer, Berlin 1902.

[5]) Inaugural-Dissertat. L. Singer, Budapest 1903.

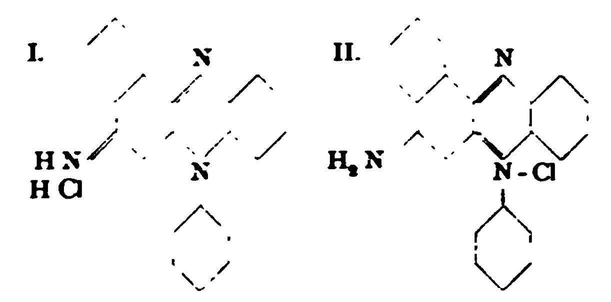
[6]) Inaugural-Dissertat. H. Aron, Berlin 1903.

IV.

Azoxonium- und Azthioniumsalze.

Eine den Dimethylpyronsalzen ähnliche Klasse von Körpern mit vierwertigem Sauerstoff entdeckte (1899) Kehrmann in den Azoxoniumsalzen.[1])

Im Jahre 1896 veröffentlichte Kehrmann[2]) eine Reihe von Beobachtungen, die in dem Streit um die para- (I) oder orthochinoïde Formel des Rosindulins (II)



zu Gunsten der orthochinoïden Formel den Ausschlag gaben.

Dadurch waren die Induline und Safranine als Substanzen einer Körperklasse, als Amino- und Oxysubstitutionsprodukte der Azoniumbasen, charakterisiert[3]):

---

[1]) Kehrmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2610 [1899]; 34, 1623 [1901]; 35, 341 [1902]; Ann. d. Chem. 322, 1 [1902].

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2319 [1896].

[3]) Ann. d. Chem. 290, 247 [1897].

Azoniumbase

Indulin

Indon

Diese nunmehr allgemein angenommene Erkenntnis führte zu weiteren Folgen: Schon im nächsten Jahre machte Kehrmann[1]) auf die weitgehenden Analogien zwischen diesen Körpern, die er unter dem Namen Azoniumfarbstoffe zusammenfaßte, mit den Thiazinfarbstoffen aufmerksam. Er erklärte dies dadurch, „daß die Thiazinfarbstoffe in einer den Azoniumverbindungen entsprechenden Form existieren können“, wo vierwertiger Schwefel den fünfwertigen Azoniumstickstoff vertritt.

Dadurch kam es zu einem Widerspruch zwischen den in weitgehendster Analogie zu einander stehenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe einerseits und andererseits der parachinoïden Formel der ersteren und der orthochinoïden Formel der letzteren. Wollte man die Formel der Oxazinfarbstoffe analog der der Rosindulinsalze und Thiazine orthochinoïd schreiben, so führte dies zur Annahme von vierwertigem und zugleich basischen Sauerstoff. Diese Annahme machte

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1571 [1897].

Kehrmann[1]) im Jahre 1900, nachdem Collie und Tickle auf dem bereits erörterten Gebiet zu der gleichen Annahme gekommen waren.

Die auf diese Weise sich ergebende einheitliche Formel für die drei Klassen der Rosindulin-, Thiazin- und Oxazinkörper stützte Kehrmann durch eine Reihe gemeinschaftlich mit seinen Schülern ausgeführter Experimentaluntersuchungen. Die allgemeine Formel der Base dieser Farbstoffe im einfachsten Fall, d. h. des Phenazonium-, Azthionium- und Azoniumhydroxyds, die vermöge ihrer orthochinoiden Bindung und ihrer basischen Eigenschaften Farbstoffcharakter haben, ist demnach folgende:

N

R

OH

wo $R = NR_1$, S oder O,
$R_1 = C_6H_5$, CH_3 etc. ist.

Diese Basen werden durch den Eintritt einer oder mehrerer Amino- oder Hydroxylgruppen in ihren färbenden Eigenschaften wesentlich verstärkt.

Die Basen der einfach amidierten oder hydroxylierten Farbstoffe vermögen eine Anhydritform zu bilden (die am schwächsten basischen existieren nur in dieser), die früher als Grundkörper der sechs Klassen angesehen wurde, in welche man diese Farbstoffe einteilte, und deren allgemeine Formel die folgende ist:

A——R

, wo A = NH oder O ist.

Die Salze des Phenazoxoniums und Phenazthioniums entstehen in einfacher Weise durch geeignete Behandlung

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2601 [1899].

von Phenoxazin und Thiodiphenylamin mit Oxydationsmitteln, z. B.:

NH (O) $+ Br_2 =$ N (O · Br) $+ HBr$.

NH (S) $+ 2\,FeCl_3 =$ N (S · Cl) $+ 2\,FeCl_2$

Ganz entsprechend liefern die homologen Phenoxazine und Thiodiphenylamine sowie die hierher gehörigen Derivate des Naphtalins und Phenanthrens Azoxonium- und Azthioniumsalze.

Salze des Phenazoxoniums.

Die Existenz dieser Verbindungen ist bisher infolge ihrer überaus großen Unbeständigkeit nicht durch die Analyse bestätigt, sondern nur durch Reaktionen nachgewiesen. Es kann aber doch nicht bezweifelt werden, daß die einfachsten Phenazoxoniumsalze, wenn auch nur kurze Zeit, in Lösungen existieren. Das Pikrat scheidet sich momentan als krystallinischer, fleischroter Niederschlag aus, wenn eine mit zwei bis drei Mol. Pikrinsäure versetzte, eiskalte alkoholische Lösung von Phenoxazin unter heftigem Rühren rasch mit zwei At. Brom in verdünnter alkoholischer Lösung versetzt wird. Es ist sehr leicht zersetzlich.

Farbstoffe aus Phenazoxonium.

Behandelt man Phenoxazinlösungen in Gegenwart von Aminbasen mit Oxydationsmitteln, so wirken die Basen auf

das primär entstehende Phenazoxonium sofort substituierend ein unter Bildung von Farbstoffen. Besonders leicht gelingt die Einführung von Anilinresten und zwar hat man es in der Hand, je nach Belieben einen oder zwei dieser Reste in das Molekül einzuführen. Es werden hierbei die p-Stellen zum Azinstickstoff angegriffen. So z. B. entsteht das

N

C_6H_5-NH —

O
|
Cl

3-Anilinophenazoxoniumchlorid,

wenn eine überschüssiges Anilinchlorhydrat enthaltende, verdünnte, alkoholische Lösung von Phenoxazin unter kräftigem Rühren mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung bis zum deutlichen Überschusse versetzt wird.

Das *3,6-Dianilinophenazoxoniumchlorid* entsteht aus dem eben erwähnten Monoanilinochlorid bei weiterer Einwirkung von Anilinchlorhydrat. Es färbt tannierte Baumwolle genau wie *Capriblau* an. Letzteres ist das dem Methylenblau in der Konstitution analoge *Tetramethyldiaminophenazoxonium* mit einer weiteren, für den chemischen Charakter bedeutungslosen, an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppe. Es kommen den genannten Verbindungen die folgenden Konstitutionsformeln zu:

I. N

C_6H_5.NH— —NH.C_6H_5

O
|
Cl

3,6-Dianilinophenazoxoniumchlorid

II.

$$(CH_3)_2N\text{—[Ring]—}CH_3,\ N(CH_3)_2 \quad (\text{N, O—Cl})$$

Capriblau

Die der Verbindung I zu Grunde liegende Base entspricht in der Zusammensetzung der Anhydritform

$$C_6H_5.N\text{—[Ring]—}NH.C_6H_5 \quad (N\text{———}O)$$

und gleicht in ihren Eigenschaften der später zu behandelnden analog zusammengesetzten Azthioniumverbindung wie der Base des Monophenylthionins.[1])

Das *Monomethylphenoxazin* von der Formel

$$H_3C\text{—[Ring]} \quad (NH,\ O)$$

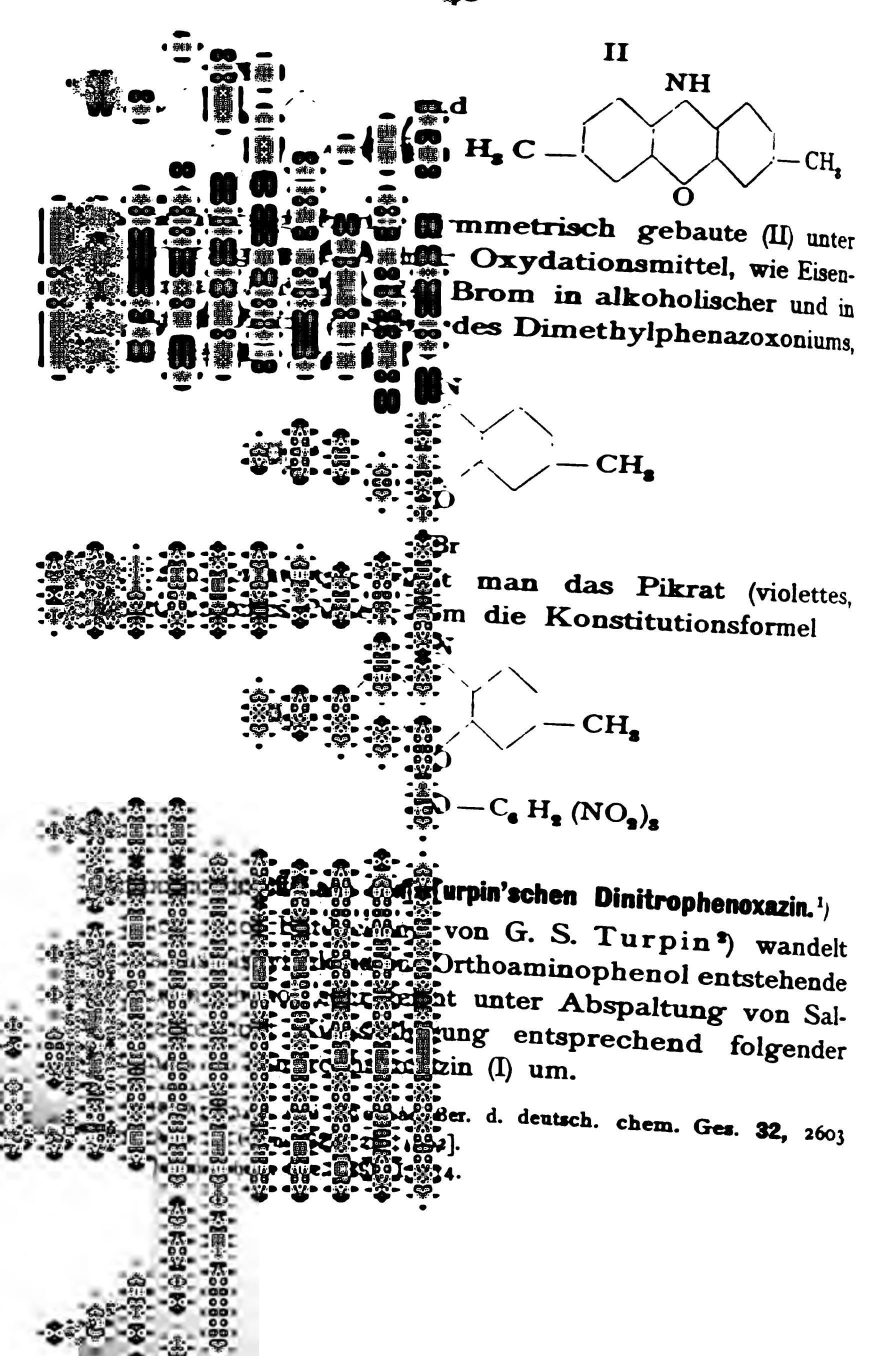
verhält sich gegen Oxydationsmittel genau wie Phenoxazin, doch konnte auch hier die zunächst zweifellos entstehende Oxoniumverbindung nicht gefaßt werden.[2]) Oxydiert man es in Gegenwart von Anilinchlorhydrat, so färbt sich die Lösung violettrot und enthält das Monoanilinoderivat, dessen Base eine orangerote Farbe besitzt.

Salze des Dimethylphenazoxoniums.

Von den beiden theoretisch möglichen Dimethylphenoxazinen

[1]) Ber. d. deutsch. Ges. **33**, 3293 [1900].

[2]) Man vgl. Kehrmann und Urech Ann. d. Chem. **322**, 17 [1902].



...mmetrisch gebaute (II) unter ... Oxydationsmittel, wie Eisen- ... Brom in alkoholischer und in ... des Dimethylphenazoxoniums,

...t man das Pikrat (violettes, ...m die Konstitutionsformel

...Turpin'schen Dinitrophenoxazin.[1])

... von G. S. Turpin[2]) wandelt ... Orthoaminophenol entstehende ...t unter Abspaltung von Sal- ...ung entsprechend folgender ...zin (I) um.

...Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2603 ...].
...4.

I.

NO_2 NH — O_2N — O_2N HO $= NO_2H +$ NO_2 NH — O_2N — O

Dasselbe läßt sich leicht reduzieren und das so erhaltene Diamin (II) geht durch Oxydation in einen Oxoniumkörper von stark basischem Charakter (III) über.

II. III.

NH_2 NH — H_2N — O NH_2 N — H_2N — O — Cl

Es ist sicher, daß nicht die Aminogruppen den stark basischen Komplex in dieser Verbindung bilden, denn dieser auspeprägte Charakter des Chlorids bezw. Bromids bleibt auch nach dem Acetylieren beider Aminogruppen erhalten.

Von den Umsetzungen der genannten Verbindungen seien nur diejenigen angeführt, welche neue und wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung der Konstitution der Oxazinfarbstoffe ergeben haben.

Behandelt man Diaminophenoxazin (II) mit Essigsäureanhydrit und Natriumacetat, so entsteht ein hellgelbes Diacetylderivat (IV),

IV. V.

CH_3 — CO — NH NH — CH_3 . CO — NH — O CH_3 . CO — NH N — CH_3 . CO — NH — O — Br

VI.

$CH_3 . CO — NH$ N

$CH_3 . CO — NH —$

O——N . C_6H_5

welches sich, in wässriger Suspension mit Eisenchlorid behandelt, zu einer lauchgrünen Flüssigkeit löst. Diese enthält das in Wasser leicht lösliche Chlorid des entsprechenden Diacetaminophenazoxoniums. Das zugehörige Bromid (V) kann aus der Lösung durch festes Bromnatrium in Gestalt eines metallglänzenden Krystallpulvers ausgesalzen werden. Anilin verwandelt dasselbe in Anilinodiacetaminophenazoxoniumsalz, dessen zugehörige Base, gerade wie die Base des Anilinophenazoxoniums, in der Form eines inneren Anhydrids auftritt (VI).

Azoxone.

Bei Gegenwart überschüssigen Eisenchlorids verwandelt sich die lauchgrüne Lösung des Diacetaminophenazoxoniums langsam unter Entfärbung der Flüssigkeit in eine Suspension von rotem Diacetaminophenazoxon (VII),

VII.

$CH_3 . CO — NH$ N

$CH_3 CO — NH —$

O——O

VIII.

$CH_3 CO — NH$ N

$CH_3 CO — NH —$ — O . CH_3

O

|

O — SO_2 — O CH_3

$$CH_3CO-NH \quad CH_3CO-NH- \quad N \quad O-N.C_6H_5$$

Dieses Azoxon addiert in Nitrobenzollösung leicht Methylsulfat unter Bildung des Salzes VIII, welches seinerseits durch Anilin unter Abspaltung von Methylalkohol in dasselbe Anilinodiacetaminophenazoxonium übergeht, welches aus dem oben erwähnten grünen Bromid durch Anilin direkt entsteht.

Aus vorstehender Reihe von Umwandlungen ergibt sich die vollständige Konstitutionsanalogie der Azoxone mit den Aposafranonen und Rosindonen. Wie die letztgenannten sind demnach auch die Azoxone als innere Anhydride und zwar als innere Anhydride von Oxyazoxoniumbasen aufzufassen.

Das einfachste Azoxon, das *Phenazoxon*, die Grundsubstanz des Resorufins und Gallocyanins, entsteht ziemlich glatt durch Oxydation des Phenoxazins mittels Eisenchlorid in sehr verdünnter essigsaurer Lösung.[1] Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

I.

NH ... O $+ HCl + O =$ N ... O ... Cl $+ H_2O$

II.

2 N ... O-Cl $+ H_2O + O =$ 2 N ... O——O $+ 2\ HCl$

Die basischen Eigenschaften sind beim Phenazoxon nur schwach ausgeprägt, und die Salze werden durch Wasser

[1]) Kehrmann und Saager, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 341 [1902].

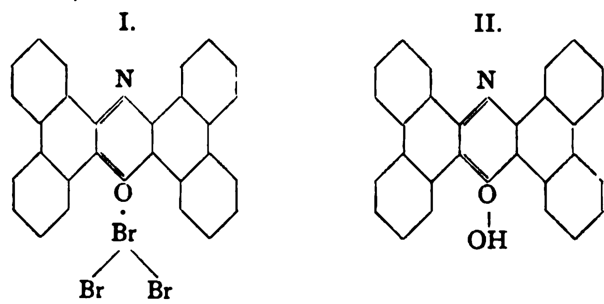
vollkommen dissoziiert. Abgesehen von der Farbe, besitzt der Körper viel Ähnlichkeit mit Aposafranon, was in den folgenden Formelbildern zum Ausdruck kommt.



Phenazoxon. Aposafranon.

Über Phenanthrazoxoniumverbindungen.[1])

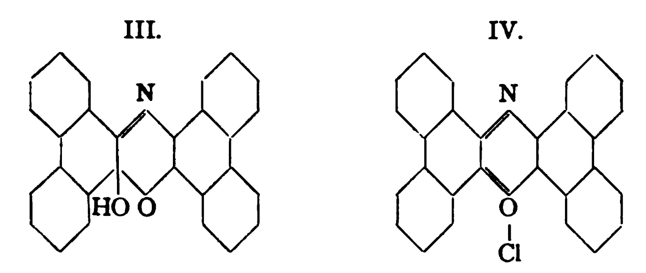
Das vor mehreren Jahren von Japp und Davidson[2]) zuerst erhaltene, später von Bamberger[3]) von neuem dargestellte und seiner Natur nach richtig erkannte Phenanthroxazin wird durch Brom in Nitrobenzollösung in ein schöne, dunkelblaue kupferglänzende Krystallblätter bildendes Perbromid des Phenanthrazoxoniums (I) übergeführt. Durch Behandlung mit Alkohol und Natriumkarbonat verwandelt sich dasselbe in das Alkoholat der dem hypothetischen Phenanthrazoxoniumhydroxyd (II) entsprechenden Pseudobase, welcher wohl Formel III zukommt.



[1]) Kehrmann, Stampa und Herrmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1625 [1901]. Ann. d. Chem. **322**, 31 [1902].

[2]) Chem. Soc. **67**, 47 [1895].

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 533 [1901]. Man vgl. auch J. Schmidt u. Kämpf ebenda **35**, 3124 [1902].

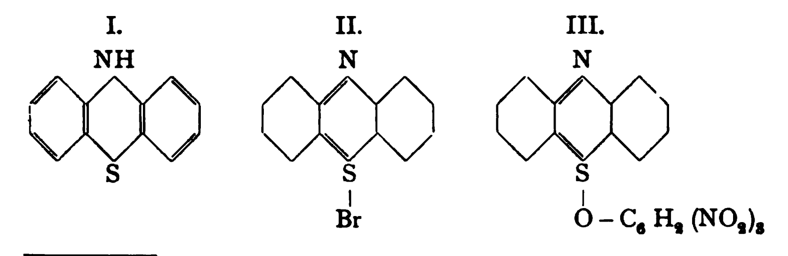


Erwärmt man dieses Alkoholat in alkoholischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht Phenanthrazoxoniumchlorid (IV) in quantitativer Ausbeute. Dieses Salz zeigt in saurer Lösung eine auffallende Beständigkeit. Man kann dieselbe längere Zeit ohne Veränderung kochen. Es rührt dieses jedenfalls daher, daß diese Verbindung im chinoïden Kern keinen ersetzbaren Wasserstoff enthält.

Über Azthioniumverbindungen.[1])

Derivate des Thiodiphenylamins.

Dieselben entstehen, wenn man das Thiodiphenylamin (I) unter bestimmten Bedingungen mit Oxydationsmitteln behandelt. So zum Beispiel entsteht das *Phenazthioniumbromid* (II), wenn man eine alkoholische Lösung von Thiodiphenylamin mit einer eiskalten, alkoholischen Bromlösung versetzt.



---

[1]) Kehrmann, Vesely, Mißlin, Greßly, Schild Ann. d. Chem. 322, 34 [1902].

Das beständigste und am leichtesten rein zu erhaltende Salz ist das ***Phenazthioniumpikrat*** (III). Zu seiner Darstellung gießt man eine bei 20° gesättigte alkoholische Lösung von einem Mol. Thiodiphenylamin in eine auf 0° abgekühlte alkoholische Lösung, welche drei bis vier Mol-Pikrinsäure und die $1^1/_2$fache theoretische Menge Eisenchlorid enthält.

Charakteristisch für die Phenazthioniumsalze ist, daß sie sich in englischer Schwefelsäure und in verdünnter Salzsäure mit grünlich orangeroter Farbe lösen; dieselbe ändert sich auf Wasserzusatz nicht, was beweist, daß nur eine Salzreihe existiert. Die Lösung des Thiodiphenylamins in englischer Schwefelsäure besitzt die gleiche Farbe. Dieselbe enthält in der Tat Phenazthioniumsulfat, welches seine Entstehung einem Oxydationsvorgange verdankt, wobei ein Teil der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd reduziert wird.

Die sämtlichen Salze des Phenazthioniums geben beim Verreiben mit Anilin schnell einen metallglänzenden Kristallbrei eines methylenblauartigen Farbstoffs, welcher nichts anderes als diphenyliertes Lauth'sches Violett ist.

Treffen dieselben dagegen auch mit überschüssigem Anilin in stark saurer Lösung zusammen, so entsteht glatt das Monophenylderivat des Bernthsen'schen sogenannten Imidodiphenylimids, welches nunmehr als Monanilinophenazthionium aufzufassen ist.

Von Farbstoffen aus Phenazthionium[1]) seien kurz erwähnt die 3-Monanilinophenazthioniumsalze und das 3,6-Dianilinophenazthioniumchlorid (Diphenylthioninchlorid) von der Formel

N

$C_6H_5.NH$— —$NH.C_6H_5$

S-Cl

[1]) Näheres darüber vgl. man Ann. d. Chem. **322**, 39 [1902].

welch letzteres tannierte Baumwolle in methylenblauähnlichen etwas stumpferen Tönen sehr licht- und seifenecht anfärbt. Es gleicht einerseits sehr der entsprechenden, vorstehend beschriebenen Oxoniumverbindung, andererseits dem Monophenylthionin.[1])

In analoger Weise wie aus dem Thiodiphenylamin die Phenazthioniumsalze erhielt Kehrmann[2]) aus dem

Thiophenyl-α-naphtylamin die α-Naphtophenazthionium-Salze,

NH → N

S S-R

Thiophenyl-β-naphtylamin die β-Naphtophenazthionium-Salze,

NH → N

S S-R

Thio-α-dinaphtylamin die α-Dinaphtazthionium-Salze,

NH → N

S S-R

Thio-β-dinaphtylamin die β-Dinaphtazthionium-Salze.

Azthione.

Die hydroxylierten Azthioniumkörper existieren als innere Anhydride ebenso wie die hydroxylierten Azoxoniumkörper. Diese Anhydride, früher Thiazone und Oxazone

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3293 [1901].

[2]) Ann. d. Chem. **322**, 44 ff. [1902].

genannt, werden nunmehr als Azthione und Azoxone bezeichnet und stellen sich in ihrer Konstitution den Rosindonen und Aposafranonen an die Seite:

N N

O — O —

O S

N

O —

$N-C_6H_5$

Alle drei Körpergruppen addieren, wie bereits erwähnt, Methylsulfat unter Lösung der Brückensauerstoffbindung und die entstandenen Additionsprodukte, welche den Charakter von Salzen besitzen, tauschen bei der Behandlung mit Aminbasen den an Kohlenstoff gebundenen Methoxylrest gegen Aminreste aus unter Bildung derselben Farbstoffe, welche direkter durch Einwirkung der Amine auf Azoxonium-, Azthionium- und Azoniumsalze gebildet werden. Diese Umwandlungen beweisen, daß die Azthione entsprechend wie die Azoxone und Aposafranone betaïnartige Anhydride zwischen dem vierwertigen, stark basischen Thioniumschwefel und einem phenolartigen Hydroxyl sind, welches im benachbarten Benzolkern in m-Stellung zum Schwefel steht.

Den einfachsten Vertreter der Azthione, das Phenazthion, stellt man am besten dar durch Oxydation von Thiodiphenylamin mit Eisenchlorid.

V.

Carboxonium- und Carbothionium-salze.

In den Dimethylpyronsalzen liegen, nach der Formulierung von Collie und Tickle (siehe pag 7), Oxoniumsalze vor, die den Salzen tertiärer Stickstoffbasen entsprechen (I); in den von Kehrmann dargestellten Verbindungen wird die Existenz „quaternärer“ Oxoniumgruppen angenommen (II):

I. CO; HC, CH; $H_3C.C$, $C.CH_3$; O; H X

II. N; H_3C — — CH_3; O.X

Nach den Beobachtungen von Kehrmann konnte man glauben, daß das Auftreten „quaternärer“ Oxoniumgruppen abhängig sei von der Stellung des Sauerstoffatoms in dem, „Oxazinkern“ genannten, stickstoffhaltigen Ringsystem, und es war hiernach der Gegenwart des Stickstoffatoms eine maßgebende Bedeutung für das Zustandekommen resp. die Existenzfähigkeit der „quaternären“ Oxoniumgruppierung beizumessen. Es fehlte an experimentellem Material, welches der Annahme „quaternärer“ Oxoniumgruppen in stickstofffreien Verbindungen zur Stütze dienen konnte.

Im Jahre 1901 hat dann A. Werner [1]) die experimentelle Bearbeitung der Frage, ob neben den quaternären Azoxonium-

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **34**, 3300 [1901]. Ann. d. Chem. **322**, 296 [1902].

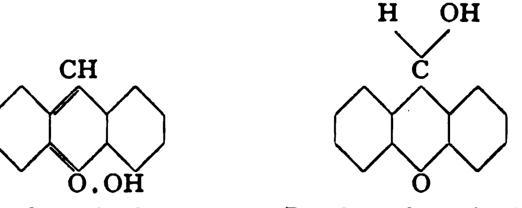
verbindungen auch entsprechende „Carboxoniumverbindungen“ existenzfähig sind, in Angriff genommen. Es ergab sich, daß quaternäre „Carboxoniumbasen“ in großer Zahl darstellbar sind, und daß dieselben in der Farbstoffchemie eine wichtige, bis dahin vollständig unbekannt gebliebene Rolle spielen.

Zur Darstellung der einfachsten Carboxoniumsalze haben das Xanthon und xanthonähnliche Verbindungen als Ausgangsprodukte gedient.

Das Xanthon wird nach Untersuchungen von Rich. Meyer und E. Saul durch Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung zu ***Xanthydrol*** reduziert:

CO / O $+ H_2$ — H OH C / O

Das Xanthydrol verhält sich nun, wie A. Werner bewiesen hat, als Pseudoxanthoxoniumbase, denn es stellt sich in Bezug auf Eigenschaften vollständig den Pseudobasen der stickstoffhaltigen Triphenylmethanfarbstoffe an die Seite.



Xanthoxoniumbase Pseudoxanthoxoniumbase

Das Xanthydrol löst sich momentan mit intensiv gelber Farbe in Mineralsäuren auf; in diesen Lösungen ist die Existenz von Xanthoxoniumsalzen anzunehmen, wie durch

Untersuchung der mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure dargestellten Lösungen sicher festgestellt werden konnte; dem Chlorid und Bromid des Xanthoxoniums kommen, wenn man die Oxoniumformeln mit vierwertigem Sauerstoff wählt, folgende Formeln[1]) zu:

CH CH

O.Cl O.Br

In freiem Zustande kann man diese einfachen Salze zwar nicht isolieren, weil sie in Wasser und den entsprechenden Säuren zu leicht löslich sind und in Lösung beim längeren Stehen oder Eindunsten tiefer gehende Veränderungen erleiden. Aber in Form schwer löslicher Doppelsalze kann man die Salze aus den Lösungen ausfällen. So gibt z. B. die salzsaure Lösung mit Eisenchlorid, Platinchlorid und Quecksilberchlorid krystallinische, gelbe Niederschläge. Von diesen Doppelsalzen ist die Quecksilberchloridverbindung durch besonderes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet.

Die Xanthoxoniumsalze, auch die Doppelsalze, sind außerordentlich leicht hydrolysierbar, durch Wasser oder verdünnte Säuren werden die meisten sofort unter Abscheidung weißer Zersetzungsprodukte verändert.

---

[1]) Diese Formeln mit vierwertigem Sauerstoff erklären ganz gut die bei den Carboxoniumsalzen festgestellten Eigenschaften. Sie haben indes doch manche Nachteile, vernachlässigen zum Beispiel den Zusammenhang dieser Substanzen mit anderen, in nachfolgendem noch zu behandelnden Sauerstoffverbindungen. Infolgedessen gibt Werner auch für die Carboxoniumsalze einer anderen, durch Absättigung einer Sauerstoffnebenvalenz abgeleiteten Formulierungsweise den Vorzug. Es erscheint mir zweckmäßig, dieselbe zunächst außer Acht zu lassen. Indessen werde ich diese neueren Formeln der Carboxoniumsalze in einem der folgenden Abschnitte eingehend würdigen (man vgl. pag. 64 ff.).

Den Xanthoxoniumsalzen sehr nahe stehend sind die viel beständigeren Pheno-α-naphtoxoniumsalze.

Der Eintritt des Naphtalinkernes in das xanthonartig gebaute Atomsystem erhöht die Beständigkeit der Carboxoniumgruppierung in ganz bedeutendem Maße. Als Ausgangsmaterial diente Pheno-α-naphtoxanthon,

CO

O

Dieses Xanthon kann in stark alkoholischer Lösung mit Kalihydrat und Zinkstaub reduziert werden. Das so entstehende *Pheno-α-naphtoxanthydrol* löst sich in Mineralsäuren mit intensiv braungelber Farbe auf, verhält sich somit als Pseudobase der Phenylen-α-naphtylencarboxoniumsalze

H OH
C
O

CH
O.X

Die so entstandenen Lösungen sind viel beständiger als diejenigen des gewöhnlichen Xanthydrols. Durch Eisenchlorid fällt aus der salzsauren Lösung quantitativ das Eisensalz aus, welches intensiv rotbraun gefärbt ist. Mit Brom erhält man aus der bromwasserstoffsauren Lösung das Perbromid in braunen Flocken. Das Eisensalz entspricht in seiner Zusammensetzung der folgenden Formel:

CH

O

$Cl.FeCl_3$

Noch beständigere und deshalb für die Untersuchung geeignetere Carboxoniumsalze werden erhalten, wenn das Mesowasserstoffatom in den bis jetzt beschriebenen Substanzen durch einen aromatischen Rest ersetzt wird.

Als Ausgangsmaterial diente Werner das *Bensal-β-dinaphtyloxyd* (I), das in essigsaurer Lösung durch die verschiedensten Oxydationsmittel oxydiert wird. Das Oxydationsprodukt liefert mit Eisenchlorid ein beständiges, schwer lösliches *Eisensals* (II).

I. C_6H_5 CH O

II. C_6H_5 C O $Cl.FeCl_3$

Dieses Eisensalz wird durch Behandlung mit wasserhaltigem Aceton in das *Anhydrid der Pseudobase*, also das Carbinoloxyd übergeführt:

$$O\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle C(C_6H_5).O.(C_6H_5)C\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$$

Durch Säuren geht das Oxyd in die rotgelben Oxoniumsalze über.

Beim Erwärmen des Eisenchloriddoppelsalzes mit absolutem Alkohol verwandelt sich dasselbe in das *Alkoholat der Pseudobase*:

H_5C_6 $O.C_2H_5$

C

O

Es verhalten sich somit die Carboxoniumpseudobasen in bezug auf ihren leichten Übergang in Alkoholderivate genau wie diejenigen der Triphenylmethanfarbstoffe. Auch in bezug auf andere Umsetzungen zeigen die Carboxoniumsalze und ihre Pseudobasen eine bis in die Einzelheiten gehende Analogie mit entsprechenden Ammoniumverbindungen.

Die beständigsten Repräsentanten der Carboxoniumsalze hat Werner in einer Klasse von Dioxoniumsalzen aufgefunden.

Wird Xanthon nicht in alkoholischer, sondern in saurer Lösung, z. B. in Eisessiglösung mit Salzsäure und Zinkstaub reduziert, so entsteht kein Xanthydrol, sondern, wie St. v. Kostanecki und G. Gurgenjanz[1]) gezeigt haben, *Dixanthylen:*

O

C
||
C

O

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2310 [1895].

Diese Reduktion, bei der intermediär eine Art Pinakonreaktion anzunehmen ist, kann man auch so leiten, daß man das Zwischenprodukt isolieren kann. Verwendet man nämlich zur Reduktion an Stelle von Salzsäure Bromwasserstoffsäure, so erhält man das *Zinkbromiddoppelsalz des Dixanthoxoniumbromids:*[1])

$$\begin{array}{l} \quad C_6H_4 \\ C \diagup\!\!\diagdown O.Br \\ \quad \diagdown\!\!\diagup \\ | \quad C_6H_4 \\ | \quad C_6H_4 \\ C \diagup\!\!\diagdown O.Br \\ \quad \diagdown\!\!\diagup \\ \quad C_6H_4 \end{array} , ZnBr_2$$

Durch Verreiben der in salzsäurehaltigem Wasser aufgeschlämmten Verbindung mit Silberchlorid kann man eine Lösung des *Dixanthoxoniumchlorids* darstellen, die beim Versetzen mit Eisenchlorid das schön kristallisierende Eisensalz ausfallen läßt. Dieses kann als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Salze verwendet werden.

Dixanthoxoniumsalze kann man noch auf einem zweiten Wege darstellen, nämlich ausgehend vom Dixanthylen. Wird diese Substanz mit nitrosen Gasen behandelt, so entsteht der Hauptsache nach *Dixanthoxoniumnitrat:*

$$\begin{array}{c} C_{13}H_8O \\ \ddot{} \\ C_{13}H_8O \end{array} + 2\,N_2O_4 = \begin{array}{c} C_{13}H_8O.NO_3 \\ \dot{} \\ C_{13}H_8O.NO_3 \end{array} + 2\,NO$$

Es wird durch Eisenchlorid in salzsaurer Lösung in dasselbe Eisensalz übergeführt, das, wie oben erwähnt, aus dem Zinkbromiddoppelsalz entsteht.

Von anderen Salzen dieser Reihe möge noch das *Bromid* erwähnt werden, welches besonders charakteristisch

---

[1]) Ähnliche Doppelverbindungen von Oxoniumsalzen mit Metallchloriden sind im Vorhergehenden wiederholt erwähnt worden.

ist. Es entsteht aus dem Nitrat durch Verreiben mit etwas konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Das Bromid ist in Wasser mit gelber Farbe löslich; seine auffallendste Eigenschaft ist die Fähigkeit zur Bildung eines Additionsproduktes mit Alkohol. Dasselbe ist schwarz gefärbt, durch Wasser wird daraus das Bromid regeneriert.

Während die bisher beschriebenen Carboxoniumsalze durch Natriumsulfit entweder nicht angegriffen oder aber reduziert werden, hat Werner[1]) in den Salzen einer Didinaphtoxanthoxoniumreihe Verbindungen aufgefunden, die sich auch gegen Natriumbisulfit wie quaternäre Ammoniumbasen verhalten, d. h. in farblose Sulfonsäuren übergehen. Diese Didinaphtoxanthoxoniumsalze entstehen durch Oxydation des *Chloral-β-dinaphtylenoxyds* (I); oxydiert man es z. B. in Eisessiglösung mittels Braunstein und Salzsäure, so scheidet sich das *Oxoniumchlorid* (II) als braunrotes, kristallinisches Salz aus.

I.

$$CCl_3 . CH \begin{matrix} \diagup C_{10}H_6 \diagdown \\ \diagdown C_{10}H_6 \diagup \end{matrix} O$$

II.

$$Cl . O \begin{matrix} \diagup C_{10}H_6 \diagdown \\ \diagdown C_{10}H_6 \diagup \end{matrix} C - C \begin{matrix} \diagup C_{10}H_6 \diagdown \\ \diagdown C_{10}H_6 \diagup \end{matrix} O . Cl$$

Mit den Alkoholen liefert dieses Salz schon in der Kälte gut kristallisierende, farblose Alkoholate, die durch Zinkstaub und Essigsäure zu *Didinaphtoxanthylen* (III) reduziert werden. Durch Addition von Halogenen usw. an Didinaphtoxanthylen bilden sich die Carboxoniumsalze zurück. Werden diese in Natriumbisulfit-Lösung eingetragen, so verwandeln sie sich sofort in das weiße, aus

[1]) Ann. d. Chem. **322**, 346 [1902].

Wasser gut kristallisierende Natriumsalz der *Didinaphtoxanthyldisulfosäure* (IV).

III.

$$O\left\langle\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\right\rangle C = C \left\langle\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\right\rangle O$$

IV.

$$O\left\langle\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\right\rangle \overset{SO_3Na}{\overset{|}{C}} - \overset{SO_3Na}{\overset{|}{C}} \left\langle\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\right\rangle O$$

Durch Mineralsäuren kann man darin einen oder auch beide Sulfonsäurereste durch andere Säurereste unter Bildung gefärbter Salze ersetzen.

Daß auch das Dinaphtoxanthen $CH_2\left\langle\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\right\rangle O$ basische Eigenschaften besitzt, hat R. Fosse[1]) gezeigt.

Er erhielt beim Versetzen einer essigsauren Lösung des Dinaphtoxanthens mit Platinchlorid ein rotes, kristallinisches Salz von der Formel

$$CH_2\left\langle\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\right\rangle O.PtCl_4$$

Ferner stellte er das Tribrom- und Trijod-Dinaphtoxanthonium dar.

Man erkennt also aus Vorstehendem, daß zahlreiche Carboxoniumbasen resp. deren Salze darstellbar sind. Diese Tatsache ist von Bedeutung für die Beurteilung der Konstitution zahlreicher Verbindungen.

In erster Linie kommen die Salze der Pyrone in Frage, die schon erörtert sind (man vgl. pag 7). Es sei an dieser Stelle nur noch einmal daran erinnert, daß analog den ein-

---

[1]) Cr. r. d. l'Acad. des sciences **133**, 1218 [1901]; **134**, 177 [1902]. Chemik. Zeit. **26**, 31, 117 [1902].

fachsten Pyronsalzen wohl auch diejenigen Salze konstituiert sind, die sich von Luteolin, Morin und anderen Pflanzenstoffen ableiten. Die Salzbildung bei diesen pyronartig konstituierten Verbindungen erfolgt wahrscheinlich allgemein unter Bildung einer „quaternären" Oxoniumgruppe.

Auch für die in der Fluoresceïngruppe beobachteten Salze läßt sich eine derartige Formulierung geben. Eines der interessantesten dieser Salze ist das von Nietzki und Schröter[1]) beim *Fluoresceïndiäthyläther* aufgefundene *Hydrochlorid*, das intensiv gelb gefärbt ist, während die Grundsubstanz farblos erscheint. Diese Beziehungen können in folgenden Formeln zum Ausdruck gebracht werden:

CO
C — O
$H_5C_2.O$ O $O.C_2H_5$

farblos

COOH
C
$C_2H_5.O$ O.Cl $O.C_2H_5$

gelb

Ferner ist es sehr wahrscheinlich, daß auch die Rhodamin-, Rosamin- und Pyronin-Farbstoffe als Oxoniumsalze

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, 50 [1895].

aufzufassen sind. In dem Benzal-β-dinaphtyloxyd ist der Grundkern der Rosamine schon enthalten:

C_6H_5
C
O . X

C_6H_5
C
$(C_2H_5)_2N$ O . X $N(C_2H_5)_2$
Rosamin

Carbothioniumsalze.

Nachdem bei den Sauerstoffverbindungen die Bildung von Carboxoniumsalzen hatte nachgewiesen werden können, lag die Wahrscheinlichkeit nahe, daß der Schwefel zur Bildung von Carbothioniumsalzen befähigt sein würde. Dies ist in der Tat der Fall, wie am Beispiel des *Thioxanthydrols* [1]) von Werner [2]) nachgewiesen werden konnte. Das Thioxanthon kann in alkoholischer Lösung in ein als Thioxanthydrol zu bezeichnendes Reduktionsprodukt übergeführt werden. Demselben kommt Formel I zu:

I.
H OH
C
S

II.
CH
S . Br_3

Das Thioxanthydrol zeigt genau wie das Xanthydrol das Verhalten einer Pseudobase. Es löst sich in Mineralsäuren mit intensiver, orangeroter Farbe auf; die Lösungen sind viel beständiger und viel stärker gefärbt als diejenigen des Xanthydrols.

---

[1]) Über die Darstellung desselben vgl. man Gräbe und Schultheß Ann. d. Chem. **263**, 8.

[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **34**, 3300 [1901].

Aus der bromwasserstoffsauren Lösung entsteht durch Einleiten von Bromdämpfen das in kupferroten Blättchen ausfallende *Perbromid.* Demselben kommt Formel II zu.

Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß der Ersatz des Oxoniumsauerstoffs durch den Thioniumschwefel eine ganz bedeutende Verstärkung des chromophoren Charakters des betreffenden Moleküls bedingt.

Auch in den Schwefelverbindungen, welche sich bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine bilden [1]) und den schwefelhaltigen Ring I enthalten, kann der Schwefel manchen Reagentien gegenüber basisch funktionieren. [2])

So zum Beispiel bildet das *Thiochinanthren,* von dem die Formel II angenommen wird,

I. SH / C C / C C / SH

II. SH / N SH N

ein Tetranitrat, $C_{18} H_{12} N_2 S_2 . 4 H NO_3 + 2 H_2 O$, ein Disulfat, $C_{18} H_{12} N_2 S_2 . 2 H_2 SO_4$ usw.

Oxoniumsalze des Fluorans und seine Derivate.

J. T. Hewitt hat im Jahre 1900 gelegentlich einer Besprechung der Beziehungen zwischen Konstitution und Fluorescenz, speziell des Zusammenhanges zwischen Tautomerie und Fluorescenz die Bildung von Oxoniumsalzen bereits angenommen.[3])

Zur Erklärung der Fluorescenz schwefelsaurer Xanthydrollösungen hat er z. B. darauf hingewiesen, daß der

---

[1]) Edinger Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **33**, 3769 [1900].

[2]) Man vgl. Edinger und Ekeley Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 96 [1902].

[3]) Zeitschr. physikal. Chemie **34**, 1 [1900].

Sauerstoff unter Umständen basisch und vierwertig sein kann und das Xanthydrolsulfat

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} O(SO_4H) \\ CH \text{———} \end{array} \right\rangle C_6H_4$$

formuliert.

Diesem Sulfat ist das Pikrat $C_{13}H_9O.O.C_6H_2(NO_2)_3$ analog, das sich aus Alkohol in glänzenden, dunkelgrünen Kristallen abscheidet.[1])

Anschließend hieran wurde von Hewitt und Tervet[2]) die Salzbildungsfähigkeit des Fluorans und einiger seiner Derivate mit starken Mineralsäuren untersucht. Folgende Salze wurden von ihnen dargestellt:

1. Fluoran. Nitrat, $C_{20}H_{12}O_3.HNO_3$; Monosulfat $C_{20}H_{12}O_3.H_2SO_4$.
2. Dimethylfluoran. Nitrat, $C_{22}H_{16}O_3.HNO_3$; Monosulfat, $C_{22}H_{16}O_3.H_2SO_4$; Disulfat, $C_{22}H_{16}O_3.2\,H_2SO_4$.
3. Fluoresceïn. Chlorhydrat, $C_{20}H_{12}O_5.HCl$; Monosulfat, $C_{20}H_{12}O_5.H_2SO_4$; Disulfat, $C_{20}H_{12}O_5.H_2SO_4$.

Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, daß Nietzki und Schröder[3]) von dem farblosen Fluoresceïndiäthyläther eine in stark gelb gefärbten Nadeln krystallisierende Salzsäure-Verbindung erhalten haben (siehe Seite 58), daß A. v. Baeyer[4]) ein Sulfat des Fluoresceïns, Emil Fischer[5]) ein Chlorhydrat des Orcinphtaleïns dargestellt hat.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3819 [1901].

[2]) Proceedings chem. Soc. **18**, 86 [1902]. Journ. chem. Soc. London **81**, 663 [1902].

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 477 [1895].

[4]) Ann. d. Chem. **183**, 28.

[5]) Ebenda 69.

Salze der Benzopyranole und Anhydrobenzepyranole.

Kondensiert man unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel Phenole mit 1,3-Diketonen oder 1,3-Aldehydoketonen, so gelangt man, unter Austritt von Wasser, zu verschiedenartig substituierten Derivaten des 1,4-Benzopyranols. [1])

```
        CH       O
      8    C   1
HC 7              2 CH
HC 6              3 CH
      5    C   4
        CH       CH.OH
```

Läßt man z. B. Acetylaceton unter bestimmten Bedingungen auf Resorcin einwirken, so erfolgt die Vereinigung unter Anlagerung und Wasseraustritt nach dem Schema:

```
       CH
            OH       HO
HO.C      C       +      C.CH3
  HC      CH             CH          ⟶
       CH               C:O
                        CH3

        CH  OH OH
HO.C       C     C.CH3
  HC             C.CH3    ⟶
        C
        CH   C.OH
             CH3

       CH  O                         CH  O
           C                             C
I. HO.C          C.CH3       HO.C              C.CH3
     HC          CH            HC              CH
           C                             C
       CH   C.OH                     CH   C:CH2
            CH3
```

---

[1]) Man vgl. Bülow und Wagner Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1191 [1901].

d. h. es entsteht aus dem hypothetischen Zwischenprodukt I, dem 2,4-Dimethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol] durch nochmaligen Wasseraustritt als Endprodukt das Anhydro-2,4-dimethyl-7-oxy [1,4-benzopyranol]. Die meisten Repräsentanten der Benzopyranole und Anhydrobenzopyranole zeigen ausgesprochen basischen Charakter und bilden wohlcharakterisierte Salze, was nach Bülow und v. Sicherer[1]) auf die Anwesenheit von vierwertigem Sauerstoff zurückzuführen ist.

Es wären demnach z. B. das salzsaure Anhydro-2,4-dimethyl-7,8-dioxy-[1,4-benzopyranol] und das saure schwefelsaure 2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol] durch die Konstitutionsformeln:

H Cl
O
HO.C
C
HO.C C.CH_3
HC CH
C
CH C:CH_2

HO SO_3 H
O
HC
C
HO.C C.C_6H_5
HC CH
C
CH C.OH
C_6H_5

wiederzugeben. Von den Dioxybenzopyranolabkömmlingen, welche entstehen durch Kondensation der trivalenten Phenole Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon mit Dibenzoylmethan, haben Bülow und v. Sicherer[1]) die Chlorhydrate und die Pikrate, von dem Pyrogallolabkömmling auch das platinchlorwasserstoffsaure Salz in gut ausgebildeten Kristallen erhalten, die teilweise recht beständig sind und nur durch Behandlung mit viel Wasser in ihre Komponenten zerfallen.

In der Salzbildung der Anhydrobenzopyranole liegt auch eine weitere Stütze für die Annahme vor, daß das

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3916 [1901].

Brückensauerstoffatom und nicht dasjenige der Keto-Gruppe des Dimethylpyrons sich bei der primären Salzbildung beteilige. Denn während in der Collie-Tickle'schen Verbindung die Möglichkeit vorliegt, daß auch das letztere Ursache der Salzbildung sein könne, fällt für die Anhydrobenzopyranolderivate dieser Zweifel aus. In ihnen kommt die in Rede stehende Eigenschaft, wenn überhaupt, so unbedingt nur dem ersteren zu, da es ja das einzige im Pyranolkern vorhandene Sauerstoffatom ist. Und da die Salze des Dimethylpyrons denjenigen der genannten Anhydroverbindungen sehr ähneln, so darf man den Schluß ziehen, daß auch in ihnen das entsprechende Sauerstoffatom der Träger der basischen Eigenschaften ist.

Die Konstitution der Oxoniumsalze nach A. Werner.[1]

Von einer ähnlichen Grundannahme aus, wie es Werner für die Ammoniumverbindungen durchgeführt hat,[2] erörtert er auch die Konstitution der Oxoniumsalze, als deren anorganische Repräsentanten die Hydrate anzusehen sind.

Werner nimmt an, daß der Sauerstoff in denjenigen Verbindungen, in welchen er zweiwertig wirkt, noch eine ungesättigte Nebenvalenz[3] besitzt, deren Absättigung in mannigfaltiger Weise erfolgen kann.

---

[1]) Ann. d. Chem. **322**, 296 [1902].

[2]) Man vgl. hierüber Ann. d. Chem. **322**, 261 [1902]. Es kann auf diese Ausführungen hier nicht näher eingegangen werden.

[3]) Nach Werner sind beim Gebrauch von Koordinationsformeln zwei Arten von Valenzen auseinanderzuhalten, die sich zwar prinzipiell nicht voneinander unterscheiden, die aber verschiedenen Energieinhalt besitzen. Er bezeichnet sie als *Hauptvalenzen* (gleich den gewöhnlichen Valenzen) und als

Zu erwarten sind folgende zwei, den Hydronium- und Carboniumformen entsprechende Typen, wobei die punktierte Linie die Nebenvalenzbindung andeutet:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!O + H.X = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!O \cdots\cdots H.X \text{ und}$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!O + R_1.X = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!O \cdots\cdots R_1.)X$$ [1])

Durch Ersatz von Wasserstoff in der ersten Gleichung durch Metall (Me) ergibt sich eine Bildungsgleichung für anorganische Oxoniumsalze:

Neben- oder *Pseudovalenzen*, und versteht unter letzteren solche, die zur Erklärung von Molekülverbindungen angenommen werden. Ganz allgemein definiert Werner die Hauptvalenzen als solche, die befähigt sind, einfache oder zusammengesetzte Radikale miteinander zu verbinden, die entweder als selbständige Jonen auftreten können, oder deren chemisches Bindevermögen mit demjenigen solcher Radikale äquivalent ist; Nebenvalenzen entsprechen dagegen denjenigen Affinitätswirkungen, die solche Radikale aneinander zu ketten vermögen, die weder als selbständige Jonen wirken, noch mit Radikalen, die als Jonen auftreten, äquivalent sein können. Durch Hauptvalenzen können danach verbunden werden $-Cl$, $-Na$, $-NO_2$, $-CH_3$ etc., durch Nebenvalenzen $-OH_2$, $-NH_3$, $-KCl$, $-CrCl_3$ etc.

Bezüglich der Zahl der Hauptvalenzen, die an einem Atom zur Wirkung kommen können, weiß man, daß sie nicht unveränderlich ist, sondern von der Natur der sich verbindenden Elemente abhängt. Die Nebenvalenzen ketten durch atomare Bindungen Radikale miteinander, die mit ihresgleichen keine stabilen Bindungen eingehen, sie können an den Atomen in großer Zahl auftreten.

Auf Grund der Nebenvalenzformel der Ammoniumsalze erfolgt z. B. die Bildung von Chlorammonium durch gegenseitige Absättigung der am Stickstoff des NH_3 und am Wasserstoff des HCl vorhandenen Nebenvalenzen:

$$H_3N + HCl = H_3N \cdots\cdots H.Cl$$

Nebenvalenzbindung wird stets durch eine punktierte Linie angedeutet.

[1]) X befindet sich im Radikal R_1 nicht in direkter Bindung mit dem Atom, an das der Sauerstoff getreten ist.

$$R_2{>}O + Me.X = R_2{>}O \cdots\cdots Me.X$$

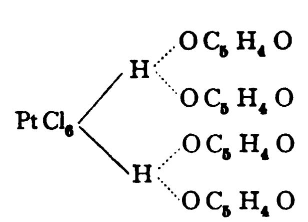
Diese werden als Anlagerungsverbindungen von sauerstoffhaltigen Molekülen an Metallsalze, entstanden ohne Funktionsänderung der negativen Reste in Erscheinung treten, während durch Ersatz von R_1 durch Me in der zweiten Gleichung der Bildungsvorgang solcher Oxoniumsalze dargestellt wird, der mit einem Funktionswechsel negativer Reste verbunden ist.

Wenn man die Additionsverbindungen von Säuren an Sauerstoffverbindungen durch Annahme vierwertigen Sauerstoffs erklärt, so wird mit der Anlagerung eines Moleküls $R_2{>}O$ an H X Sättigung erreicht sein, eine weitere Anlagerung ist dann nicht mehr zu erwarten. Ist jedoch die Nebenvalenzformel

$$R_2{>}O \cdots\cdots H.X$$

zutreffend, so wird der Wasserstoff von H X, da er auch mehr als eine Nebenvalenz betätigen kann, in bestimmten Fällen auch mehr als ein Molekül der Sauerstoffverbindung addieren.

Diese Forderung seiner Oxoniumtheorie fand Werner durch das Verhalten des Pyrons bestätigt, das sich, wie bereits erwähnt (vgl. pag 11), mit Platinchlorid zu einem gut kristallisierten Pyronchloroplatinat von der Zusammensetzung $PtCl_6H_2(C_5H_4O_2)_4$ vereinigt. Strukturchemisch ist dasselbe nach Werner folgendermaßen zu schreiben:



Wenn der Wasserstoff der Säuren das Pyron und die Pyronderivate addieren kann, so muß erwartet werden, daß auch die Metallatome bestimmter Metallsalze diese Eigenschaft zeigen werden. Auch dies hat sich bestätigen lassen, denn Dimethylpyron liefert mit gesättigter, wässeriger Kupferchloridlösung das *Dimethylpyronkupferchlorid* von der Zusammensetzung $Cl_2 Cu . C_7 H_8 O_2$. Seine Bildung kann somit in Parallele gesetzt werden zu derjenigen der Dimethylpyronsalze:

$$OC_7 H_8 O + HCl = OC_7 H_8 O \cdots\cdots H . Cl$$
$$OC_7 H_8 O + CuCl_2 = OC_7 H_8 O \cdots\cdots CuCl_2$$

Ganz ähnliche Additionsverbindungen entstehen auch mit Kobaltchlorid, Zinkchlorid und besonders Quecksilberchlorid. Xanthone uud andere Sauerstoffverbindungen sind ebenfalls im stande, solche Additionsprodukte zu bilden, auch Phenanthrenchinon, von dem Kehrmann das Nitrat dargestellt hat, gibt mit Zinkchlorid, Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid gut charakterisierte Additionsprodukte.

Wie groß nun die Zahl der an ein Wasserstoff- oder Metallatom sich addierenden Moleküle einer Sauerstoffverbindung ist, wird sowohl von der Natur der Sauerstoffverbindung als auch derjenigen des Metallsalzes abhängen. Die größte Zahl beobachtete Werner bis jetzt bei einer Gruppe von Harnstoffmetallsalzen, deren Untersuchung dazu führte, auch die Harnstoffsalze als Oxoniumsalze,

$$\begin{matrix} H_2N \diagdown \\ \qquad \rangle C . O \cdots\cdots H . X, \\ H_2N \diagup \end{matrix}$$

aufzufassen.

Über Hexaharnstoffchromsalze[1]) und die Schlußfolgerungen, die sich aus der Werner'schen Oxoniumtheorie ergeben.

Der Harnstoff hat die Fähigkeit, mit Metallsalzen Additionsprodukte zu bilden. Bekannt sind z. B. folgende:

$$CdCl_2 . CON_2H_4,$$
$$ZnCl_2 . 2\,CON_2H_4,$$
$$Mg(NO_3)_2 . 4\,CON_2H_4,$$
$$Ca(NO_3)_2 . 6\,CON_2H_4 \text{ u. a.}$$

Die Annahme, daß in diesen Verbindungen der Sauerstoff die Bindung des Harnstoffs an das Metallatom vermittle und nicht etwa der Stickstoff, hat sich ergeben aus dem Studium einer Verbindungsreihe, welche dem violetten Chromchloridhydrat völlig analog konstituiert ist, an Stelle der sechs Wassermoleküle jedoch ebensoviele Harnstoffmoleküle enthält:

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]X_3.$$

Diese von Sell[2]) entdeckte Verbindungsreihe wird durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Harnstoff gewonnen. Das Einwirkungsprodukt ist ein dunkelgrüner Teig, aus dem Wasser ein grünes Pulver von der Zusammensetzung

$$[Cr(OCN_2H_4)_6](Cr_2O_7)Cl + H_2O$$

ausfällt. Aus diesem wird durch Verreiben mit Bleichlorid das *Hexaharnstoffchromchlorid*,

$$[Cr(OCN_2H_4)_6]Cl_3 + 3\,H_2O$$

gewonnen, das als Ausgangsprodukt für die Untersuchung von Werner und Kalkmann diente.

Diese Untersuchung bestätigte, daß in den Sell'schen Verbindungen Salze eines komplexen Chromharnstoffradikals

$$\{Cr[OC(NH_2)_2]_6\}^{III}$$

---

[1]) A. Werner und Kalkmann, Ann. d. Chem. **322**, 313 [1902].

[2]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie **1882**, 382.

vorliegen, die, wie bereits erwähnt, der Formel

$$(Cr[OC(NH_2)_2]_6)X_3$$

entsprechen und den Hexamminchromsalzen

$$[Cr(NH_3)_6]X_3$$

an die Seite zu stellen sind. In der Farbe — die Salze sind blaugrün bis gelbgrün gefärbt — erinnern die Chromharnstoffverbindungen jedoch viel mehr an die Hydrate der Chromsalze und erscheinen hiernach viel mehr den Hydraten als den Metallammoniaken analog, wodurch Werner zur Annahme gelangte, daß in den Harnstoffchromsalzen der Harnstoff durch den Sauerstoff an Chrom gekettet sei. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß der Harnstoff in diesen Verbindungen, trotz seiner zwei Amidogruppen, nur einem Ammoniakmolekül äquivalent ist, wie die Anlagerung von sechs Molekülen an die Chromsalze beweist, während aus dem Verhalten organischer Diaminbasen gegenüber Metallsalzen zu erwarten wäre, daß ein Harnstoffmolekül zwei Ammoniakmoleküle substituieren würde. In gleichem Sinne spricht auch die Tatsache, daß die Base der Hexaharnstoffchromsalze von der Formel $[Cr(OCN_2H_4)_6](OH)_3$ in ihren Eigenschaften nicht den Metallammoniakbasen, sondern vielmehr den gewöhnlichen Metallhydraten entspricht. Dies geht schon daraus hervor, daß es möglich ist, aus der wässerigen Lösung der Salze mit Alkali und Alkohol die freie Base auszufällen, eine Eigenschaft, die sich wohl bei den gewöhnlichen Metallhydraten, nicht aber bei den Metallammoniakhydroxyden wiederfindet. Die ausgefällte freie Base ist in Wasser unlöslich, nicht hygroskopisch, zieht keine Kohlensäure an und ähnelt auch äußerlich dem Chromhydrat.

Alle diese Gründe sprechen also dafür, daß in den Hexaharnstoffchromsalzen die Harnstoffmoleküle durch den Sauerstoff an Chrom gekettet sind. Hieraus folgt, daß der Sauerstoff im Harnstoff die Fähigkeit besitzt, im Sinne der

Bildung von Oxoniumsalzen zu Additionen Anlaß zu geben. Werner geht nun in seinen Schlußfolgerungen noch weiter, indem er die Ansicht ausspricht, daß auch die gewöhnlichen Harnstoffsalze (das Nitrat CON_2H_4, HNO_3, das Chlorid CON_2H_4, HCl etc.) nicht Amin-, sondern Oxinsalze sind, daß denselben also nicht die Formel I, sondern die Formel II zuzuschreiben ist:

I.

$$H_2N.CO.N^{H_2} \cdots\cdots HX;$$

II.

$$\begin{matrix} H_2N \diagdown \\ \quad C=O \cdots\cdots HX \\ H_2N \diagup \end{matrix}$$

Billigt man diese Annahme, so erhält man folgende Reihe sich entsprechender Verbindungen:

$$\begin{matrix} H_2N \diagdown \\ \quad C=N^{H} \cdots\cdots H.X; \\ H_2N \diagup \end{matrix}$$

Salze des Guanidius,
Ammoniumsalze.

$$\begin{matrix} H_2N \diagdown \\ \quad C=S \cdots\cdots R.X; \\ H_2N \diagup \end{matrix}$$

Jodalkylate des Thioharnstoffs,
Thioniumsalze.

$$\begin{matrix} H_2N \diagdown \\ \quad C=O \cdots\cdots H.X \\ H_2N \diagup \end{matrix}$$

Salze des Harnstoffs,
Oxoniumsalze.

Dadurch kommen die Harnstoffchromverbindungen zu den Harnstoffsalzen in dieselbe Beziehung, in der die Seite 67 erwähnten Pyronmetallsalze zu den Pyronsalzen stehen und durch folgende Formulierungen lassen sich alsdann analoge Additionsvorgänge bei Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen schematisch zum Ausdruck bringen.

$$H_3N + HCl = \quad H_3N \cdots\cdots HCl$$

$$6\,H_3N + CrCl_3 = \quad [Cr(NH_3)_6]Cl_3$$

$$H_4N_2C=O + HCl = \quad H_4N_2C=O \cdots\cdots HCl$$

$$6\,H_4N_2C=O + CrCl_3 = \quad [Cr(O=CN_2H_4)_6]Cl_3.$$

Von den Eigenschaften der Harnstoffchromverbindungen sei noch folgendes angeführt. Die einfachen Harnstoffchromsalze (Bromid, Jodid, Rhodanid, Nitrit, Cyanid, Permanganat, Chloridsulfat, Bisulfat), die alle leicht löslich in Wasser sind, sowie auch die Doppelsalze sind sehr kristallisationsfähig. Die den Salzen zu Grunde liegende freie Base $[Cr(OCN_2H_4)_6](OH)_3$ fällt, wie bereits erwähnt, als amorpher, hellblauer Niederschlag aus, wenn man die konzentrierte Lösung des Chlorids mit Natronlauge und viel Alkohol versetzt; sie ist luftbeständig, unlöslich in Wasser und liefert mit starken Säuren die entsprechenden Salze. Mit schwachen Säuren bildet sie keine Salze; man kann aber, ausgehend vom Chlorid, mit den Alkalisalzen ganz schwacher Säuren die Umsetzung erzielen. Man erhält so das *Rhodanid*, $[Cr(OCN_2H_4)_6](SCN)_3$ und mittels Cyankalium das sehr unbeständige *Cyanid*, $[Cr(OCN_2H_4)_6].Cy_3 + 5^1/_2 H_2O$. Beide gehen leicht in Doppelsalze über, ersteres liefert *hexarhodanatochromisaures Hexaharnstoffchrom*, $Cr(OCN_2H_4)_6Cr(SCN)_6$, letzteres *hexacyanochromisaures Hexaharnstoffchrom*, $Cr(OCN_2H_4)_6CrCy_6$.

Von den Salzen ist auch noch das *Permanganat* $[Cr(OCN_2H_4)_6](MnO_4)_3$ bemerkenswert, denn es gelang, ausgehend von dieser Verbindung, einen Körper zu gewinnen, der, weil er aus zwei Atomgruppierungen von komplementärer Farbe besteht, völlig farblos ist. Fügt man nämlich zu dem Gemisch einer verdünnten Chlorid- und einer verdünnten Permanganatlösung, in dem sich kein dunkelvioletter Niederschlag des Permanganats gebildet hat, tropfenweise verdünnte Salzsäure hinzu, so erfolgt die Ausscheidung eines weißen, faserigen Niederschlages. Es hat sich offenbar ein Salz gebildet, in dem Cl und MnO_4 als Säurereste nebeneinander vorhanden sind, so daß sich die grüne Farbe der Chromchloridgruppierung und die rotviolette Farbe des Permanganatrestes intramolekular aufheben.

Zur Bestimmung der Anzahl der in wässerigen Lösungen enthaltenen Jonen wurde von Werner die Leitfähigkeit einiger Salze in verschiedenen Verdünnungen bestimmt. Die erhaltenen Werte zeigen völlige Analogie mit den vierionigen Luteokobaltsalzen, nur das fünfionige Sulfat,

$[Cr(OCN_2H_4)_6]_2(SO_4)_3 + 10H_2O$, wies eine höhere Leitfähigkeit auf als anologe Luteokobaltsalze.

Hydrate sind Oxoniumsalze.

Der Bildung der Harnstoffchromsalze entspricht, wenn man in die Betrachtung an Stelle der organischen Sauerstoffverbindungen die ihnen zu Grunde liegende anorganische Verbindung, das Wasser, einführt, die Bildung der Hydrate. Wasser addiert sich an Säuren und Metallsalze unter Bildung von Hydraten. Diese Hydrate müssen infolgedessen nach Werner zu den Oxoniumsalzen gezählt werden.

Bei der Bildung der Hydrate wird man jedoch zu unterscheiden haben zwischen Fällen, wo die Anlagerung des Wassers erfolgt, ohne daß damit eine Trennung der negativen Reste vom Metallatom verbunden ist, in denen somit Pseudooxoniumsalze entstehen, und solchen, wo diese Trennung eintritt und infolgedessen wirkliche Oxoniumsalze sich bilden. Ein Fall der ersten Art ist z. B. das Hydrat des Platinchlorides:

$$PtCl_4 + 2OH_2 = PtCl_4 \begin{matrix} \diagup OH_2 \\ \diagdown OH_2 \end{matrix}$$

als bestuntersuchtes Beispiel für Verbindungen der zweiten Gruppe lassen sich die Chromchlorid- und Chrombromidhydrate anführen.

Für das grüne *Chromchloridhydrat*, $CrCl_3 + 4H_2O$ hat Werner gemeinschaftlich mit Gubser gezeigt, daß es $Cl(H_2O)_4CrCl_2$ zu schreiben ist, und daß durch Eintritt zweier weiterer Wassermoleküle zwei Chloratome, die in der ursprünglichen Verbindung nicht als Jonen wirken, dadurch diese Eigenschaft erlangen:

$$Cl(H_2O)_4CrCl_2 + 2H_2O = \left(Cl(H_2O)_4Cr \begin{matrix} \diagup OH_2 \\ \diagdown OH_2 \end{matrix}\right)Cl_2$$

Ganz dasselbe Verhalten zeigt auch das *Chrombromid*. In seinem grünen Hydrat[1]) ist nur ein Bromatom direkt ionisierbar, während im blauen alle drei sofort in der Kälte durch Silbernitrat ausgefällt werden. Die Konstitutionsformeln der isomeren Chrombromidhydrate sind also folgendermaßen zu schreiben:

$$[Br_2\,Cr\,(OH_2)_4]\,Br + 2\,aq\,; \quad [Cr\,(OH_2)_6]\,Br_3$$

grünes Hydrat — blaues Hydrat

Beim Übergange des grünen Hydrats in das blaue spielt sich somit folgender Oxoniumsalzbildungsprozeß ab

$$Br\,(H_2\,O)_4\,Cr\,Br_2 + 2\,OH_2 = Br\,(H_2\,O)_4\,Cr \begin{cases} OH_2\,.\,Br \\ OH_2\,.\,Br, \end{cases}$$

das heißt durch die Wasseraddition werden die Bromatome von ihren ursprünglichen Bindungsorten am Chromatom weggedrängt und erlangen hierdurch die Fähigkeit, als Jonen zu wirken.

Dieser Hydratationsvorgang bei den Metallsalzen ist somit vollkommen vergleichbar mit der Bildung von Alkylammoniumverbindungen aus Kohlenstoffhalogenverbindungen:

$$H_3\,C.J + \underset{R_3}{N} = H_3\,C \cdots\cdots \underset{R_3}{N})\,J$$ [2]),

da hier wie dort durch die Addition nichtionisierbare Säurereste zu ionisierbaren werden. Es ist deshalb zu erwarten, daß Reaktionen, die der Bildung von Alkylammoniumsalzen entsprechen, sich auch bei organischen Sauerstoffverbindungen werden nachweisen lassen. Dies ist in der Tat der Fall und die Bildung der vorstehend (pag 49)

---

[1]) Die Verbindung wird dargestellt nach der Methode von Recoura Compt. Rend. de l'Acad. des sciences **110**, 1029.

[2]) Es ist hier für die Ammoniumsalze die Formulierungsweise von Werner gewählt. Man vgl. pag 65 Fußnote.

behandelten „quaternären Carboxoniumsalze“ kann nach diesem Vorgange gedeutet werden. Betrachten wir als einfaches Beispiel die bereits (pag 50) erwähnten und mit Hilfe von vierwertigem Sauerstoff formulierten Salze des Xanthydrols nunmehr im Lichte dieser Auffassungsweise:

Das ätherartig gebundene Sauerstoffatom im Xanthydrol (I) hat die Fähigkeit, seine Nebenvalenz mit einer Nebenvalenz des Carbinolkohlenstoffes abzusättigen. Dies kann aber nur dann geschehen, wenn eines der an dasselbe gebundenen Radikale sich aus der direkten Bindung loslöst. Hierzu eignen sich bewegliche Radikale, wie Säurereste, am besten, und deshalb ist zu beobachten, daß sich beim Ersatz des Carbinolhydroxyls durch Säurereste konstitutionell von den Hydroxylkörpern verschiedene „Oxoniumsalze“ bilden:

I. II.

$$\begin{matrix} H \\ HO \end{matrix} > C \cdots O + HX = HC \cdots O)X + H_2O$$

Das X gehört auch nach der Addition noch zum Kohlenstoffatom, an das es ursprünglich gebunden war, nur daß infolge der neuen Affinitätsausgleiche eine direkte Bindung mit demselben unmöglich geworden ist. Der Affinitätsausgleich in der obigen Verbindung II ist also dahin zu interpretieren, daß das typische Kohlenstoffatom sowohl seine vier Hauptvalenzen als auch eine Nebenvalenz, der Sauerstoff seine zwei Hauptvalenzen und eine Nebenvalenz abgesättigt hat.

In analoger Weise wäre das auf Seite 56 behandelte Chlorid des Didinaphtoxanthoxoniums folgendermaßen zu formulieren:

$$Cl\left(O\begin{matrix}\diagup C_{10}H_{6}\diagdown\\ \cdots\cdots\cdots\\ \diagdown C_{10}H_{6}\diagup\end{matrix}C-C\begin{matrix}\diagup C_{10}H_{6}\diagdown\\ \cdots\cdots\cdots\\ \diagdown C_{10}H_{6}\diagup\end{matrix}O\right)Cl$$

Um nun die Natur der Carboxoniumsalze weiter klar zu legen, hat sich Werner zunächst mit der Frage beschäftigt, welche Säurereste infolge ihrer Beweglichkeit die intramolekulare Nebenvalenzbindung, die für das Zustandekommen des Oxoniumtypus notwendig ist, ermöglichen. Er hat deshalb die Salzbildung bei Pseudooxoniumbasen eingehend studiert und ist dabei auf die merkwürdige Tatsache gestoßen, daß es zweierlei Oxoniumsalze gibt;[1]) die Schwierigkeiten, die sich der Klarlegung der Isomerie dieser Salze entgegenstellen, konnten bis jetzt nicht überwunden werden.

---

[1]) Ann. d. Chem. **322**, 309 [1902].

VI.

Physikalisch-chemische Studien über den mehrwertigen Sauerstoff.

Die Formel des Wasserstoffsuperoxydes.

Im Jahre 1895 ist Brühl[1]) mit physiko-chemischen Gründen für die Quadrivalenz des Sauerstoffs hervorgetreten.

Er hat sich fast gleichzeitig mit W. Spring mit dem Wasserstoffsuperoxyd[2]) beschäftigt. W. Spring[3]) hat unter anderem aus der von ihm bestimmten spezifischen Wärme des Wasserstoffsuperoxydes geschlossen, daß die Elemente H_2 und O_2 in ihrer Verbindung zu H_2O_2 ihre potentielle Energie unvollständig verbraucht haben, was besser mit der Traube'schen Annahme einer chemisch nicht erschöpften Verbindung von O_2 mit H_2 als mit der Annahme einer atomistischen Verbindung H-O-O-H übereinstimmt. Traube[4]) betrachtete das Wasserstoffsuperoxyd als eine Verbindung

---

[1]) Brühl Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **28**, 2847, 2866 [1895]. Zeitschr. für physikal. Chem. **18**, 514 [1895]. Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **30**, 163 [1897]; **33**, 1710 [1900].

[2]) Das Wasserstoffsuperoxyd wird neuerdings nach dem Vorschlage von A. v. Baeyer und Villiger auch Hydroperoxyd genannt. Man vgl. Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **33**, 2479 [1900].

[3]) Bull. Akad. Belg. [3] **29**, 363; **30**, 32 [1895]; Zeitschr. anorg. Chem. **9**, 205 [1895].

[4]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1882—1893.

von Wasserstoffatomen mit einem Sauerstoffmolekül und stellte dies durch die Formel

H . [O : O] . H

dar, in welcher das eingeklammerte Sauerstoffmolekül als zweiwertig auftritt.

Brühl führte zunächst spektrometrische Bestimmungen[1]) mit reinem Wasserstoffsuperoxyd aus und fand, daß die spektrometrischen Konstanten des Wasserstoffsuperoxyds wesentlich größer sind als der Formel H . O . O . H entspricht. Daraus schloß er, daß diese Zusammensetzung nicht zutreffe, vielmehr die beiden Sauerstoffatome in sogenannter mehrfacher Bindung mit einander vereinigt seien und dem Wasserstoffsuperoxyd die Konstitution

H . O ⁝ O . H

zukomme.

In analoger Weise schließt er, da auch die Molekularrefraktion des Kohlenoxyds merklich größer ist als der Formel C═O entsprechen würde (nämlich M_{Na} beobachtet 5,94, berechnet 4,79) daß dem Kohlenoxyd die Konstitution C ⁝ O zukomme.

Ferner folgerte Brühl[2]) aus den Untersuchungen über Wasserstoffsuperoxyd, daß dem Wasser die Formel:

H . Ȯ . H (mit einem Punkt über und unter dem O)

zukäme, dasselbe also als eine ungesättigte Verbindung zu betrachten wäre.

Die supplementären Valenzen des vierwertigen Sauerstoffs sind nun nach Brühl die Ursache der Jonen abspaltenden und der gegenüber Molekularaggregaten zur Wirksamkeit kommenden Disso-

---

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **28**, 2858 [1895]; **30**, 162 [1897].

[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **28**, 2866 [1895].

ciationskraft des Wassers[1]) — und der Herd der schaffenden Kraft, vermöge welcher dem Wasser im Haushalte der Natur eine so wichtige Rolle zufällt.

Da aber das Wasserstoffsuperoxyd noch in höherem Grade ungesättigt ist als das Wasser, so schließt Brühl weiter, muß es auch eine große Dissociationskraft besitzen, vielleicht noch größer als diejenige des Wassers. Gleichzeitig macht er darauf aufmerksam, das sich dies allerdings auf direktem Wege, durch Elektrolyse gelöster Körper, oder durch kryoskopische und ebullioskopische Messungen, wegen

[1]) Da außer von nebensächlicheren konstitutiven Einflüssen die dissociierende Kraft der Medien hauptsächlich von ihrem Sauerstoffgehalte abhängig zu sein scheint, indem sie mit diesem wächst und abnimmt, so ergibt sich der Sauerstoff als das vorzugsweise wirksame Agens. Die Wirkungsweise des Sauerstoffs läßt sich aber auf seine Tetravalenz und die unvollständige Beanspruchung derselben namentlich im Wasser zurückführen. Die supplementären Valenzen dieses Elements veranlassen durch ihre Betätigung die Scheidung der Jonen und der Molekularaggregate und hindern die Wiedervereinigung. (Brühl Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **30**, 163 [1897]). Es mag hier noch bemerkt werden, daß schon 1894 von J. v. Schroeder (Journ. d. Russ. phys. Chem. Ges. **26**, 50 [1894]) die Vierwertigkeit des Sauerstoffs herangezogen wurde, um die elektrolytische Leitfähigkeit und die Jonenbildung in Wasser zu erklären, wobei das folgende System möglich wäre:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} K \\ \vdots \\ J \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>O<\!\!\begin{matrix} K \\ J \end{matrix}$$

Daß das Wasser einen vierwertigen Sauerstoff enthält und in Hydratverbindungen chemisch sich bindet, nimmt (1901) auch Cushman an (Amer. Chem. Journ. **26**, 509, 514 [1901]); die komplexen Verbindungen des Tallichlorids formuliert er demnach folgendermaßen:

$$HTCl_4 + 3H_2O = H\cdot Cl:Cl\cdot \overset{H}{\underset{H}{O}}\cdot Tl\!<\!\begin{matrix} Cl:\overset{H}{O}\cdot H \\ Cl:\underset{H}{O}\cdot H \end{matrix}$$

der Zersetzlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds nicht leicht feststellen lassen wird. Daß dies dagegen auf indirektem Wege, durch Bestimmung der Dielektrizitätskonstante möglich sein wird, da ein Parallelismus zwischen dieser Konstante und der Dissociationskraft von Nernst[1]) nachgewiesen worden ist.

H. T. Calvert[2]) hat alsdann diese Annahme von Brühl, daß sich das Wasserstoffhyperoxyd durch eine noch größere Dielektrizitätskonstante auszeichne als das Wasser, experimentell geprüft und in der Tat bestätigt gefunden. Während das Wasser die dielektrische Kraft ca. 81 bei 18° aufweist, hat Calvert für das Wasserstoffsuperoxyd die früher nicht geahnte, hohe Dielektrizitätskonstante 92,8 (bei 18°) beobachtet.

Da ferner nach Brühl im Wasserstoffhyperoxyd keine Hydroxylgruppen anzunehmen sind, und da nach den bekannten Arbeiten Drude's alle Hydroxylverbindungen sich durch anomale elektrische Absorption kenntlich machen, so sollte das Wasserstoffhyperoxyd, wenn ihm die Konstitution zukommt, keine anomale elektrische Absorption zeigen, dagegen eine besonders hohe, wenn es als Bihydroxyl, HO-OH, aufzufassen ist. In der Tat fand nun Calvert[2]) das Wasserstoffhyperoxyd, der Brühl'schen Annahme entsprechend, als vollkommen frei von elektrischer Absorption

Diese sich gegenseitig ergänzenden und bestätigenden Tatsachen dürfen also als eine Stütze der Hyperoxydformel HO≡OH und der Vierwertigkeit des Sauerstoffs bezeichnet werden.

Es haben sich noch weitere Tatsachen hierfür beibringen lassen.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 531 [1894].

[2]) Drude's Ann. d. Physik **1**, 483 [1900]. Brühl Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **33**, 1710 [1900].

Die stetige Erhöhung der Atom-Refraktion und -Dispersion des Sauerstoffs vom Wasser über Wasserstoffhyperoxyd zu molekularem, flüssigem oder gasförmigem Sauerstoff, auf welche Tatsache Brühl seine Annahmen hauptsächlich gründete, könnte man auch wohl geneigt sein, einfach dem wachsenden Sauerstoffgehalte in jener Stufenfolge von Körpern zuzuschreiben und einem die Atomrefraktion steigernden Einfluß dieser Akkumulierung. Brühl[1]) hat nun geprüft, ob in einer Reihe gleich konstituierter Körper mit wachsendem Sauerstoffgehalt ebenfalls ein Anwachsen dieser optischen Konstanten beobachtet werden könnte, d. h. also ob diese Erscheinung beim Wasser, Wasserstoffhyperoxyd und Sauerstoff einfach auf den wachsenden Sauerstoff-Gehalt zurückgeführt werden könnte. Die Frage wurde am Äthyläther, Propyläther, Methylal, Acetal, Orthoameisensäureäther und Orthokohlensäureäther studiert, ohne daß sich eine solche Beziehung herausstellte.

Mit dem Wasserstoffhyperoxyd vergleichbar, falls ihm die Konstitution HO.OH zukommen würde, wäre das Hydrazin $H_2N\text{-}NH_2$. Außer den chemischen Eigenschaften sprechen für letztere Konstitution hauptsächlich die optischen Konstanten des Hydrazinhydrates, welche sich als die Summen der optischen Äquivalente der Komponenten N_2H_4 und H_2O darstellen, gerade wie beim Äthylendiaminhydrat, so daß also eine Änderung in der Bindungsweise des Stickstoffes vom Anhydrit zum Hydrat und die Formulierung $H_2N \equiv NH_3$ resp. $H_2N = NH_3OH$ unwahrscheinlich ist. Es war nun zu prüfen, ob eine optische Analogie zwischen Wasserstoffhyperoxyd einerseits und Hydrazin und seinen Substitutionsprodukten andererseits besteht. Wie ersteres bedeutend höhere spektrische Werte besitzt als zwei Hydroxylgruppen, so sollten bei Konstitutionsanalogie auch die Hydrazine

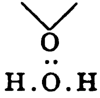
[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **30**, 162 [1897].

höhere optische Äquivalente zeigen als die Summen der beiden Bruchstücke $R_2N + NH_2$. Die Frage ist von Brühl[1]) am Phenylhydrazin, as-Methylphenylhydrazin, as-Dimethylhydrazin, as-norm.-Butylmethylhydrazin, am Hydrazin selbst, am Hydroxylamin und β-Methylhydroxylamin geprüft worden.

Im ganzen ergab sich, daß bei den nach den beiden Typen $R_2N — NH_2$ und $R_2N — OH$ gebildeten Körpern die spektrometrischen Werte, besonders die Molekularrefraktion, im Gegensatz zum Wasserstoffhyperoxyd, annähernd gleich sind der Refraktionssumme ihrer Bestandteile. Daraus ist zu schließen, daß dem Wasserstoffhyperoxyd nicht eine analoge Konstitution zukomme wie den Hydrazinen und den Hydroxylaminen, sondern vielmehr die Formel H-O ≡ O-H.

Trotz all der angeführten Argumente wird aber diese Formel bisher wenig anerkannt.

A. Bach[2]) hat gelegentlich seiner Studien über Sulfopersäuren die Ansicht ausgesprochen, daß — unter Zugrundelegung der Brühl'schen Theorie der Tetravalenz des Sauerstoffs — die Eigenschaften der Peroxyde am besten durch die von Kingzett vorgeschlagene Formel



H.Ö.H

des Wasserstoffsuperoxydes ausgedrückt werden.

A. von Baeyer[3]) und Villiger hingegen gelangen zufolge der rein chemischen Reaktionen der Peroxyde insbesondere des Diäthylperoxyds zu dem Schluß, daß die Annahme von vierwertigem Sauerstoff im Wasserstoffsuperoxyd höchst unwahrscheinlich sei, und daß die Frage

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **30**, 164 [1897].

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3117 [1900]. Man vgl. auch Vorländer, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 158 [1900].

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3392 [1900].

nach seiner Konstitution zu Gunsten der älteren Formel H.O.O.H entschieden sei. Sie heben auch in ihrer nunmehr wiederholt zitierten, wichtigen Mitteilung: „Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs“ [1]) besonders hervor, daß die salzbildenden Affinitäten des Sauerstoffs mit der Bildung der Peroxyde nichts zu tun haben. Auch besitzen die Peroxyde, wie z. B. das Diäthylperoxyd, nicht die Eigenschaft, sich mit Säuren zu vereinigen.

D. Vorländer [2]) schließt sich jedoch der Auffassung an, daß das Wasserstoffsuperoxyd vierwertigen Sauerstoff enthalte.

Wie man sich nun auch zu diesen verschiedenen Ansichten stellen möge, jedenfalls muß anerkannt werden, daß durch die Brühl'schen Erwägungen und spektrometrischen Messungen die Frage nach der Wertigkeit des Sauerstoffs eine wichtige Förderung erfahren hat.

Spectrometrische Befunde von Kanonnikow.

In aller Kürze seien im Anschluß an die spectrometrischen Untersuchungen von Brühl nachfolgend die Arbeiten von Kanonnikow [3]) erwähnt.

Auf Grund der spectrometrischen Messungen und der daraus abgeleiteten „wahren Dichte“ D der Verbindungen

$$D = \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} d,$$

wo d die beobachtete Dichte, n den Brechungskoëffizienten bedeutet, hat Kanonnikow für zahlreiche sauerstoffhaltige Substanzen einen vierwertigen Sauerstoff angenommen. So zum Beispiel für Zimmtalkohol, Zimmtaldehyd und die iso-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2680 [1901].

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1635 [1901]; Zeitschr. für Elektrochemie **7**, 158 [1900].

[3]) Journ. Russ. phys. chem. Ges. **32**, 639 [1900]; **33**, 61, 95, 197, 743 [1901]. Chem. Central-Bl. **1899/II**, 858; **1901/I**, 985, 1190.

meren Zimmtsäuren, α- und β-Naphtoësäuren, Phenylpropiolsäuren, Aceton in verdünnten Lösungen, Oxalsäureamylester, Ameisensäure, Aethylenoxyd, Cumaron, Campher, Borneol, — welche sämtlich zugleich polymerisiert sind; ferner für Furfurol, Anethol, Eugenol, Diacetyl, Acetylpropionyl, Methoxy- und Aethoxy-Methylenkampher Benzaldehyd, Salicylaldehyd; Acrylsäure, Angelica- und Tiglinsäure, Benzoesäure usw.

Die Beweismethode von Kanonnikow wird wenig anerkannt. Aber auffallend ist es immerhin, daß sowohl seine spectrometrischen Befunde als auch die von A. v. Baeyer und Villiger angewandten chemischen Methoden nahezu dieselben Körperklassen ergeben haben.

Auch in Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen (Latonitril, Mesityloxim usw.), im Stickoxydal bei gewöhnlichen Bedingungen

N⟍
| ⟩O, im Kohlenoxyd C ⁝ O
N⟋

bei der kritischen Temperatur, im flüssigen Wasser u. a. m. fand Kanonnikow vierwertigen Sauerstoff.

Physiko-chemische Untersuchung der Dimethylpyronsalze.

Es kam darauf an, den Nachweis zu führen, daß die salzartigen, mehrfach erwähnten Verbindungen des Dimethylpyrons (vgl. pag 7) nicht bloße Molekularverbindungen sind, etwa wie die aromatischen Kohlenwasserstoffpikrate, sondern daß sie auch in Lösungen existieren. Dieser Nachweis wurde von P. Walden[1]) auf physiko-chemischem Wege folgendermaßen erbracht.

I. Birotationsrückgang des Traubenzuckers in Gegenwart von Dimethylpyron. Der Rotationsrückgang der Glu-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 4190 [1901].

cose ist ein empfindliches Maßmittel auf Hydroxylionen.[1]) Wenn Dimethylpyron in wässeriger Lösung basische Eigenschaften besitzt, mußten diese daran erkannt werden, daß durch Dimethylpyron der Rückgang der Birotation des Traubenzuckers beschleunigt wird. Der Versuch ergab, daß in Dimethylpyronlösung die Birotation kaum schneller zurückgeht als in Wasser. Das Dimethylpyron ist demnach jedenfalls schwächer basisch als Anilin und enthält keine durch den Birotationsrückgang zu messende Menge Hydroxylionen in wässeriger Lösung.

Die Lösungen von Violursäure in Wasser werden durch Dimethylpyron nicht in der Farbe geändert. Auch daraus geht hervor, daß Dimethylpyron, äußerst schwach basisch ist.

II. Dagegen ergab sich ein sicherer Beweis für die Basizität des Dimethylpyrons durch Bestimmung der Verteilungskoëffizienten von Pikrinsäure bezw. Pikrinsäure und Dimethylpyron zwischen Wasser und Benzol. Durch Zusatz von Dimethylpyron zu wässeriger Pikrinsäurelösung wird nämlich die Verteilung der Pikrinsäure zwischen Wasser und Benzol zu Gunsten des ersteren verschoben. Es wird also durch Dimethylpyron die Pikrinsäure unter Salzbildung in der wässerigen Lösung zurückgehalten.

III. Zu gleichem Ergebnis führten die Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen wässeriger Lösungen von Dimethylpyron auf Zusatz steigender Mengen Salzsäure. Es wird durch sie das Dimethylpyron zum Teil in das Chlorid übergeführt. Aus der Gefrierpunktserniedrigung läßt sich die hydrolytische Spaltung des salzsauren Dimethylpyrons und damit die Dissoziationskonstante des Dime-

---

[1]) Trey, Zeitschr. f. physikal. Chem. **22**, 424 [1897]. Osaka, ibid. **35**, 671 [1900].

thylpyrons bestimmen. Sie ergibt sich auf diese Weise zu 3×10^{-14}, also nur $2^1/_2$ mal so groß als die des Wassers.

IV. Leitfähigkeitsmessungen.[1]) Die Leitfähigkeit des Dimethylpyrons wurde in flüssigem Schwefeldioxyd, in Acetontril und in Wasser bestimmt. Im ersteren leitet Dimethylpyron ziemlich gut. In Acetonitril ist die Leitfähigkeit sehr gering. Auch die Leitfähigkeit der Tribromessigsäure ist in Acetonitril sehr gering. Dagegen leitet die gemeinsame Lösung beider besser. Das in ihr enthaltene Salz zerfällt aber, wie die Leitfähigkeit ergibt, mit zunehmender Verdünnung und auch bei bloßem Stehen. In Wasser leitet Dimethylpyron sehr schlecht, aber immerhin besser als Harnstoff.

Es wurde ferner der Einfluß untersucht, den der Zusatz von einem Molekül Dimethylpyron oder von einem Überschuß desselben auf die Leitfähigkeit von einem Molekül Pikrinsäure bei verschiedenen Bedingungen ausübt. Es ergab sich, daß in . $^1/_{16}$ Normal-Lösung nur etwa 90 % des pikrinsauren Dimethylpyrons hydrolytisch gespalten sind.

Daraus ergibt sich die Dissoziationskonstante des Dimethylpyrons genauer als oben zu $2{,}4 \times 10^{-14}$. Sie ist also größer als für Harnstoff, Taurin und Wasser, kleiner als für Betaïn, Asparagin, Leucin Glykokoll, weit kleiner als für Anilin und Ammoniak. Demnach ist das Dimethylpyron etwa 10^9 mal schwächer basisch als Ammoniak, 20000 mal schwächer als Anilin, etwa 100 mal schwächer als Glykokoll und Asparagin und 30 mal schwächer als Betaïn, dagegen stärker als Taurin und Harnstoff, sowie Wasser.

---

[1]) Daß Collie und Tickle Leitfähigkeitsbestimmungen an Dimethylpyronsalzen ausgeführt haben, ist auf pag. 11 bereits kurz erwähnt.

Messungen über die Stärke der basischen Eigenschaften des Dimethylpyrons sind auch von J. Walker[1]) ausgeführt worden und haben eine genügende Übereinstimmung mit den obigen Daten von Walden ergeben.

Um die Stärke der Basizität des Dimethylpyrons und Tetramethylpyrons zu bestimmen, wurde von Walker die Verseifung des Methylacetats[2]) unter dem Einfluß einer Lösung der äquivalenten Mengen der Basen in 0,1 Normal-Salzsäure untersucht.

Es ergab sich, daß beide Basen etwa so stark sind wie Harnstoff. Die salzsauren Salze derselben sind in decinormaler Lösung etwa zu 90 Prozent hydrolysiert. In 0,4-normaler Lösung beträgt die Hydrolyse bei 34 ^{0} etwa 74 Prozent.

A. v. Baeyer[3]) und Villiger schließen aus kryoskopischen Versuchen, daß Dimethylpyronhydrochlorid in 0,08-normaler Lösung vollständig hydrolysiert sei und man sieht, daß dieser Schluß sehr nahe richtig ist.

Alfred Coehn[4]) hat zur Entscheidung der Frage, ob Dimethylpyron mit Salzsäure ein Salz bildet, das den Ammoniumsalzen analog ist oder eine nur in festem Zustande existenzfähige Molekularverbindung, die Wanderung des Dimethylpyrons in salzsaurer Lösung unter dem

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 4115 [1901]. In dieser Abhandlung weist J. Walker auch daraufhin, daß das Äthylenoxyd entgegen einer vielfach verbreiteten Annahme keine starke Base ist. Es verdrängt nur solche Basen aus ihren salzsauren Salzen, die wie Thonerde, Eisenhydroxyd, Magnesia in Wasser schwer löslich sind. Zu dem gleichen Schluß ist schon vor Walker G. Bredig gekommen, da er die molekulare Leitfähigkeit des Äthylenoxyds in wässeriger Lösung bei 25 ^{0} verschwindend klein fand. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 271 [1902].

[2]) Über die Methode der Methylacetatkatalyse vgl. man Walker, Zeitschr. f. physikal. Chem. **4**, 321 (1889).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3614 [1901].

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2673 [1902].

Einfluß des elektrischen Stromes untersucht. Es ergab sich, daß Dimethylpyron mit den Wasserstoffionen zur Kathode wandert. Diese Wanderung kommt, wie besondere Versuche ergaben, nicht etwa durch bloße Diffusion oder durch elektrische Endosmose durch Membranen zustande. Die Versuchsresultate sind also wiederum ein Beweis, daß stickstofffreie Sauerstoffverbindungen mit Säuren Salze bilden können, die auch in Lösung beständig sind.

Weitere Daten für die Elektrolytnatur der Oxoniumsalze.

Um weitere Daten für die Entscheidung der Frage zu erhalten, ob Sauerstoffsalze Molekularverbindungen oder richtige Salze das heißt Elektrolyte sind, hat O. Sackur [1]) die nachfolgenden Studien angestellt.

Er versuchte zunächst die Leitfähigkeit von Lösungen von Salzsäure und Cineol, das nach den Angaben von Wallach [2]) und v. Baeyer (vgl. pag. 26) besonders stark basische Eigenschaften zeigt, zu bestimmen. Da jedoch wegen der geringen Löslichkeit des Cineols in Wasser nur sehr verdünnte Lösungen versucht werden konnten, erwies sich das Cineolchlorhydrat praktisch vollkommen in freie Säure und Base hydrolytisch dissoziiert. Die basische Natur des Cineols konnte also auf diese Weise nicht nachgewiesen werden.

Es mußten daher zum Nachweis derselben andere Methoden in Anwendung gebracht werden und zwar zunächst seine größere Löslichkeit in Säuren. Daß auch sehr schwache Basen in Säuren löslicher sind als in Wasser, ist eine bekannte Tatsache, die von Löwenherz [3]) zur Bestimmung von Affinitätskonstanten schwacher Basen benutzt worden ist.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1242 [1902].
[2]) Ann. d. Chem. **225**, 297 [1884]; **246**, 280 [1888].
[3]) Zeitschr. für physikal. Chem. **25**, 285 [1898].

Sackur hat daher die Löslichkeit des Cineols in Säuren nach der u. a. von Herz [1]) beschriebenen Methode bestimmt. Die Versuche ergaben, daß die Löslichkeit des Cineols mit der Konzentration der Säure wächst. Dieselbe ist in verdünnten Lösungen von Salzsäure und von Salpetersäure gleich groß, ist dagegen in konzentrierten salpetersauren Lösungen bedeutend stärker als in den entsprechenden salzsauren, was wahrscheinlich durch teilweise Oxydation veranlaßt wird. In essigsauren Lösungen nimmt die Löslichkeit weniger zu als in den entsprechenden der Mineralsäuren, woraus sich schließen läßt, daß die Bildung des Salzes eine Reaktion der Jonen und nicht der ungespaltenen Moleküle ist.

Ebenso allgemein wie die Zunahme der Löslichkeit in Säuren ist für alle Basen die Abnahme derselben in Alkalien. Die Bestimmungen der Löslichkeit des Cineols in Alkalien und Neutralsalzlösungen sprachen ebenfalls für die basische Natur desselben; denn die Löslichkeit wird durch Salzzusatz auch nicht annähernd so stark herabgesetzt wie durch Alkalien.

Da die Leitfähigkeit der Sauerstoffsalze wegen ihres hydrolitischen Zerfalles in wässeriger Lösung nicht direkt bestimmt werden kann, versuchte Sackur durch Messung der Leitfähigkeit solcher Lösungen, in denen die Sauerstoffbase selbst als Lösungsmittel dient, die Entscheidung der Frage nach der Elektrolytnatur der Sauerstoffsalze herbeizuführen. Derartige Messungen liegen auch schon von Kablukoff [2]) vor.

Kablukoff hat die Leitfähigkeit von trocknem Chlorwasserstoff in Äther und den niederen Alkoholen gemessen und gefunden, daß die molekulare Leitfähigkeit desselben

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 2669 [1898].

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 429 [1889].

in Äther und Amylalkohol mit der Verdünnung abnimmt, während sie bei den anderen Alkoholen wie in wässrigen Lösungen zunimmt. Da Äther und Amylalkohol die beiden einzigen dieser Verbindungen sind, welche mit Säuren feste Additionsprodukte geben, glaubt Sackur, daß die basische Natur des Lösungsmittels die Ursache für die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs sein könne. Bei der Messung der Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs in schwachen Stickstoffbasen, nämlich in Anilin und o-Toluidin, wurde entsprechend dieser Annahme ebenfalls eine mit der Verdünnung abnehmende molekulare Leitfähigkeit gefunden.

Um weiteres Material zur Aufklärung dieser Tatsachen zu erhalten, hat Sackur auch die Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in Cineol, Zimmtaldehyd, Benzaldehyd, Nitrobenzol und Aceton untersucht. In Cineol und Zimmtaldehyd nahm die Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs ebenfalls mit der Verdünnung ab, in Benzaldehyd, Nitrobenzol und Aceton dagegen zu. Nitrobenzol und Benzaldehyd hält Sackur deshalb nicht für Basen, Aceton höchstens für eine sehr schwache Base.

Die Abnahme der Leitfähigkeit der Salzsäure in den erwähnten Fällen zwingt zur Annahme der Existenz eines Sauerstoffsalzes $BHCl$ (bezw. seiner Jonen $BH^{\cdot}$ und Cl'), das nach dem Massenwirkungsgesetze mit wachsender Verdünnung in steigendem Maße in nicht leitende Base B und freie Säure HCl dissoziiert wird. Die Sauerstoffsalze sind demnach Elektrolyte. Die basische Natur des Sauerstoffs ist jedoch in hohem Maße abhängig von der Natur der übrigen im Molekül befindlichen Gruppen. Sie scheint am schwächsten zu sein, wenn zwei Valenzen des Sauerstoffs an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind (Aceton, Benzaldehyd), am stärksten bei dem sogenannten Brückensauerstoff (Dimethylpyron, Cineol).

Über den amphoteren Charakter des vierwertigen Sauerstoffs.

Betrachtet man die Formel des Dimethylpyrons,

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ HC & & CH \\ H_3C.C & & C.CH_3 \\ & O & \end{array},$$

so kann die Frage aufgeworfen werden, ob — bei Annahme des vierwertigen Sauerstoffs — beide Sauerstoffatome nicht verschiedene Funktionen ausüben, d. h. ob dem Äthersauerstoff

$$\begin{array}{ccc} \| & & \| \\ CH_3.C & & C.CH_3 \\ & O & \end{array}$$

nicht andere (basische) Eigenschaften zukommen, als dem Carbonylsauerstoff $>C:O$, welcher in Folge der Nähe von ÇH-Gruppen sauer reagieren könnte, mit anderen Worten, ob das Dimethylpyron nicht ein amphoterer Elektrolyt ist[1]). P. Walden[2]) ist dieser Frage näher getreten.

Zur Prüfung, ob das Dimethylpyron — neben der oben nachgewiesenen Fähigkeit HO-Jonen zu entsenden — auch H-Jonen zu bilden vermag, wurde nun die elektrische Leitfähigkeit 1. des Natriumhydrats allein, 2. des Natriumhydrats + Dimethylpyron ermittelt; im Falle der Existenz von H-Jonen mußte die Leitfähigkeit der freien Natronlauge abnehmen, da alsdann ein weniger leitendes Natriumsalz des Dimethylpyrons in der Lösung entstehen konnte. Tatsächlich ergab sich aus der Leitfähigkeit seiner Lösungen

---

[1]) Über amphotere Elektrolyte vergl. man: Bredig, Zeitschr. für Elektrochemie **6**, 33. Winkelblech, Zeitschr. f. physikal. Chem. **36**, 546 [1901].

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 4199 [1901]; **35**, 1770 [1902].

in Natronlauge die Affinitätskonstante des Dimethylpyrons als Säure zu $0{,}88 \times 10^{-14}$.

Da indessen die diesbezüglichen Versuche prinzipiell nicht ganz einwandsfrei schienen, hat P. Walden zur Entscheidung dieser Frage noch einen anderen Weg eingeschlagen. Wenn das Dimethylpyron wirklich auch saure Eigenschaften besitzt, so mußte dieser in einem amphoteren Lösungsmittel (z. B. Wasser) so schlecht leitende Körper in einem basischen Lösungsmittel einen relativ guten Elektrolyten liefern, genau so, wie ein basisches Dimethylpyron in einem sauren, ionisierenden Medium (z. B. flüssigem Schwefeldioxyd) ebenfalls, wie oben besprochen, eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit ergab.

Walden [1]) hat zur Ausführung dieser Versuche als basisch ionisierendes Lösungsmittel Hydrazinhydrat (spez. Leitfähigkeit $= 3{,}4 \times 10^{-5}$ in reziproken Ohm) benützt. Dieselben ergaben, wie aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich ist, daß Dimethylpyron, in Hydrazinhydrat gelöst, einen guten Elektrolyten liefert:

$t = 0^\circ$	v	Δ_1	Δ_2
	100	15,2	
	200	20,4	
	205	—	20,5
	420	—	23,9

(v bedeutet die Anzahl Liter, in denen 1 Mol. Gew. Dimethylpyron gelöst war; Δ dazugehöriges Äquivalentleitvermögen.)

Um eine Vorstellung von der Bedeutung der Größenordnung für die Δ-Werte zu geben, sei bemerkt, daß wahre binäre Salze, z. B. Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$, nur ein doppelt so großes Leitvermögen zeigen.

$t = 25^\circ$	$N(C_2H_5)_4J$	
	v	Δ
	100	33,14

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1768 [1902].

Über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs.

I.

Einleitung.

Durch die wichtigen Arbeiten von Gomberg[1]) über das Triphenylmethyl ist vor kurzem die Frage nach der Valenz des Kohlenstoffes[2]) in ein neues Stadium eingetreten.

Gomberg erhielt durch Einwirkung von Metallen (Silber, Quecksilber, am besten Zinkstaub) auf Triphenylchlormethan einen stark ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$, in dem er einen Fall von dreiwertigem Kohlenstoff annimmt entsprechend der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ C_6H_5 - C. \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix}$$

---

[1]) Gomberg, Journ. Am. chem. Soc. **22**, 757 [1900]; **25**, 317 [1901]. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3150 [1900]; **34**, 2726 [1901]; **35**, 1822, 2397, 3914 [1902].

[2]) Eine Zusammenstellung von Daten, die für die Frage nach der Valenz des Kohlenstoffs von Interesse sind, hat P. Walden gegeben. Ber. d. deutsch. chem Ges. **35**, 2018 [1902]. Er weist darauf hin, daß Kolbe (1860—1864) es war, welcher zuerst die Ansicht vertrat, der Kohlenstoff könne neben der normalen Vierwertigkeit auch die Zwei-, Drei- und Sechswertigkeit zeigen.

Die Zweiwertigkeit des Kohlenstoffs wird neuerdings namentlich von Nef vertreten. Ann. d. Chem. **270**, **280**, **287**, **298**, **309**, **318**.

Die Dreiwertigkeit des Kohlenstoffs nimmt nunmehr, wie oben erwähnt, Gomberg an.

Die gewagte Annahme, daß der Kohlenstoff auch sechswertig sei, hat unlängst Kanonnikow (Journ. Russ. physik. chem. Ges. **33**, 219 [1901]) auf Grund seiner spectrometrischen Messungen abgeleitet.

Gegen diese Formel sind von verschiedenen Seiten Bedenken geäußert worden,[1]) die indessen, soweit sich nach dem bis jetzt vorliegenden experimentellen Material urteilen läßt, kaum stichhaltig sein dürften.

[1]) Noris und Sanders, Amer. chem. Journ. **25**, 54, 117 [1901]; **29**, 129 [1903]. Kehrmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3815 [1901]; **35**, 622 [1902]. Heintschel, ebenda **36**, 320 [1903].

II.

Triphenylcarbinol ist eine schwache Base.

Anschließend an die Frage nach der Trivalenz des Kohlenstoffs hat sich die Hypothese von der basischen Natur dieses Elementes ergeben.

Norris und Sanders,[1]) sowie Gomberg[2]) und Kehrmann[3]) haben von dem Triphenylmethylchlorid $(C_6H_5)_3C.Cl$ Doppelsalze darstellen können, welche sich durch eine intensive Gelbfärbung auszeichnen, totzdem die Komponenten als solche farblos sind. Norris und Sanders z. B. haben eine bernsteingelbe Verbindung von Triphenylchlormethan mit Aluminiumchlorid beobachtet und Kehrmann zeigte darauf, daß auch andere negative Chloride (Zinnchlorid usw.) mit ersterem gelbe, doppelsalzartige Verbindungen liefern. Genannte Forscher erhielten auch fast gleichzeitig aus dem Triphenylchlormethan das Triphenylcarbinol[4]) $(C_6H_5)\colon_3C.OH$ dessen Eisessiglösung auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure gelb wird.

---

1) Amer. chem. Journ. **25**, 54 [1901].

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2727 [1901]; Journ. Amer. chem. Soc. **23**, 497 [1901].

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3818 [1901].

4) Über dte Entstehung von Triphenylcarbinol aus Triphenychlormethan vgl. man insbesondere Gomberg, Am. chem. Journ. **25**, 328 [1901] und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2400 [1902].

von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure auf die Bildung von solchen Carboniumsalzen zurückzuführen.

Das Trianisylcarbinol gibt außer den Carbonium- auch noch Oxoniumsalze. Der oben entwickelten Theorie nach sind die Carboniumverbindungen folgendermaßen zusammengesetzt:

$$\begin{array}{l} CH_3O.C_6H_4 \diagdown \quad \diagup C_6H_4.OCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad C \\ CH_3O.C_6H_4 \diagup \quad \diagdown Cl \end{array}$$

Chlorid

$$\begin{array}{l} CH_3O.C_6H_4 \diagdown \quad \diagup C_6H_4.OCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad C \\ CH_3O.C_6H_4 \diagup \quad \diagdown O.NO_2 \end{array}$$

Nitrat

Die gelbe Carbinollösung dürfte entweder ein Oxoniumsalz enthalten, da tertiäre Alkohole ja basische Eigenschaften besitzen, oder es handelt sich, was viel wahrscheinlicher ist, hier um wahre Salzbildung, indem sich das Carbinol der Mineralsäure gegenüber wie ein Alkalihydroxyd verhält und das Salz $(C_6H_5)_3C.SO_4H$ entsteht.

Wegen der Schwäche der Basizität der Triphenylmethanverbindungen war die Richtigkeit dieser Auffassung hier schwer experimentell zu beweisen. Daß Triphenylcarbinol aber tatsächlich basisch ist, geht aus Versuchen von Gomberg (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2397 [1902]) hervor, der beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die benzolische oder ätherische Lösung des Carbinols quantitativ Triphenylchlormethan erhielt. Dasselbe setzt sich leicht mit verschiedenen Silbersalzen um und liefert z. B. mit Silberchromat das gelbrote Triphenylchromat $[(C_6H_5)_3C]_2CrO_4$.

Durch Austausch der Phenyl — gegen methoxylierte Phenyl — insbesondere Anisyl-Gruppen im Triphenylcarbinol konnten v. Baeyer und Villiger (loc. cit.) stark basische Körper erhalten, die schon mit verdünnten Säuren gut kristallisierte, intensiv gefärbte Salze geben, ohne daß hierbei unter Bildung chinoider Gruppen Methylalkohol abgespalten wird.

Die Salze der Verbindungen mit basischem Kohlenstoff bezeichnen die genannten Autoren als *Carboniumsalze*. Gomberg möchte hierfür den Namen *Carbylsalze* vorschlagen, da diese Verbindungen doch nichts anderes als Salze der Alkyle sind. Der erstere Name sollte nach Gomberg jedoch für die Salze beibehalten werden, in denen eine Vermehrung der Valenzen des Kohlenstoffs stattfindet, wie es in den Ammonium-, Sulfonium-, Jodonium- usw.-Salzen der Fall ist. Vielleicht sind die Verbindungen

Diesen Eigenschaften des Triphenylcarbinols, welche letzteres mehr den Säuren als den Alkoholen nahestehend erscheinen lassen, ist noch hinzuzufügen, daß das Carbinol nach Knoevenagel (Ann. d. Chem. **297**, 140 [1897]) sich unter keinen Umständen mit Phenylisocyanat verbindet, und daß das Triphenylchlormethan beim Kochen mit Wasser fast augenblicklich wie ein Säurechlorid in Carbinol und Chlorwasserstoff zerfällt.

A. v. Baeyer hat das Triphenylcarbinol der salpetrigen Säure zur Seite gestellt. Wie ähnlich sich diese beiden Körper verhalten, geht aus der folgenden, von A. v. Baeyer aufgestellten Tabelle hervor:

1. Das Triphenylmethyl Gomberg's entspricht dem Stickoxyd.

2. Das Triphenylcarbinol esterifiziert sich leicht mit Alkoholen wie die salpetrige Säure.

3. Die Verbindung des Carbinols mit konzentrierter Schwefelsäure ist den Bleikammerkristallen entsprechend,

4. Wie Nitrosylchlorid, so verbindet sich auch das Triphenylchlormethan mit Metallchloriden zu Doppelsalzen.

5. Triphenylcarbinol und salpetrige Säure verbinden sich mit schwefliger Säure zu Sulfonsäuren.

6. Triphenylcarbinol gibt mit Anilin ein Anilid, wie die salpetrige Säure, mit sekundären Basen Nitrosamine.

7. Salpetrige Säure liefert mit Phenolen unter Wasserabspaltung Nitrosophenole, das Carbinol Oxytetraphenylmethan.

IV.

Die Basizität der methoxylierten Derivate des Triphenylcarbinols.

Über den basisch machenden Einfluß der Methoxylgruppe in den methoxylierten Triphenylcarbinolen haben Baeyer und Villiger vergleichende Untersuchungen ausgeführt. Es hat sich ergeben, daß derselbe in hohem Grade von der Stellung dieser Gruppe im Benzolring abhängig ist. Die Methoxylgruppe wirkt auf die Basizität am meisten steigernd in der p-Stellung, am wenigsten in der m-Stellung.

Zur Bestimmung des Basizitätsgrades der methoxylierten Triphenylcarbinole benützten Baeyer und Villiger den hydrolytischen Zerfall von deren Salzen.[1]) Die Methode gründet sich darauf, daß die gefärbten Lösungen der Substanzen in Eisessig-Schwefelsäure durch verschieden große Mengen von verdünntem Alkohol entfärbt werden. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden äquimolekulare Mengen (0,1 g Trianisylcarbinol, 0,0743 g Triphenylcarbinol usw.) in 5 ccm Eisessig aufgelöst und mit 1 ccm einer 10-prozentigen Lösung von konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig versetzt. Dann wurde aus einer Bürette 75-prozentiger Alkohol zugesetzt, bis die Flüssigkeit nahezu die Farbe der ursprüng-

[1]) Als Vorarbeit hierzu haben Baeyer und Villiger auch die methoxylierten Derivate des Dibenzalacetons auf ihre Basizität untersucht (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3020 [1902]), worauf hier nicht näher eingegangen werden kann.

lichen Substanz in Eisessig-Alkohol angenommen hatte, d. h. bis das schwefelsaure Salz vollständig hydrolysiert war. Da der Endpunkt der Reaktion schwer genau zu beobachten ist, können die erhaltenen Zahlen nur als grobe Annäherungen gelten. Die Differenzen sind aber so groß, daß man doch ein klares Bild von dem Verhältnis der Basizität erhält. Wenn man die verbrauchte Alkoholmenge als Maß der Basizität annimmt, so ergeben sich z. B. für das Verhältnis

Triphenylcarbinol: mono-p- : di-p- : p-p-p- = 1 : 6,3 : 34,0 : 286.

Nach dem Potenzengesetz berechnet: 1 : 6,5 : 42,2 : 375.

Man erkennt aus diesen Zahlen, daß der Vorgang kein additiver ist, weil das Verhältnis 1 : 6,3 : 11,6 : 16,9 sein würde, wenn die Zunahme der Basizität beim Ersatz von einer Phenyl- durch die Anisyl-Gruppe immer die gleiche wäre, also 2,9 betrüge. Vielmehr steigt im Triphenylcarbinol beim Ersatz einer Phenyl- durch die p-Anisyl-Gruppe die Basizität nach dem Potenzengesetz.

V.

Elektrische Leitfähigkeit des Triphenylcarbinols und verschiedener Carboniumsalze.

Unabhängig von diesen Untersuchungen Baeyers und Villigers hat P. Walden [1]) auf Grund formaler Analogieen die Frage aufgeworfen, ob nicht Triphenylcarbinol bezw. Triphenylchlormethan Elektrolyte sein können, d. h. ob nicht das Triphenylcarbinol eine schwache Base ist, das zugehörige Chlorid alsdann die Eigenschaften eines „Salzes" aufweist, wie die Körper vom Typus R.OH und R.Cl Base und Salz sind und mit gewissen Chloriden Doppelverbindungen liefern, z. B. $KCl + AlCl_3$, $NaCl + AlCl_3$, oder K_2SnCl_6, $(NH_4)_2SnCl_6$ usw.

Das Triphenylmethylchlorid $(C_6H_5)_3CCl$ ist zuerst von Gomberg [2]) auf seine elektrische Leitfähigkeit geprüft worden zur Messung der etwaigen Hydrolyse in Triphenylcarbinol und Chlorwasserstoff. Es ergab sich zunächst, daß Lösungen in Essigsäureäthylester keine meßbare elektrische Leitfähigkeit zeigen.

Dieses Resultat erschien Walden von nur nebensächlicher Bedeutung für die Frage, ob etwa das Triphenyl-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2020 [1902].

[2]) Amer. chem. Journ. **25**, 323. Zahlreiche spätere Versuche betreffend die Leitfähigkeit der Triphenylhalogenmethane hat Gomberg Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2403 [1902] mitgeteilt.

carbinol einen basischen, das Triphenylchlormethan einen salzartigen Charakter besitze, weil Essigsäureäthylester ein Lösungsmittel von nur geringem Jonisierungsvermögen ist. Zur Entscheidung jener Frage wurden deshalb von Walden (loc. cit.) vergleichende Untersuchungen angestellt über die elektrische Leitfähigkeit von Triphenylcarbinol, Trimethylcarbinol, Triphenylmethylchlorid, Triphenylmethylchlorid + Zinnchlorid, Triphenylmethylbromid und dessen Verbindungen mit Zinnbromid, ferner Methyljodid, Allyljodid, Benzylbromid, Jodessigsäureäthylester, d-Phenylbromessigsäureisobutylester, Bromstyrol, Jodbenzol, α-Bromnaphtalin, Tertiärbutyljodid, Dipentendihydrobromid und Dipentendihydrojodid. Als Lösungsmittel diente flüssiges Schwefeldioxyd.

Es ergab sich, daß das Triphenylcarbinol ein relativ guter Elektrolyt ist; es wirkt — in flüssiger schwefliger Säure — als eine Base, welche zwischen den tertiären Basen (wie Chinolin, Pyridin) und Dimethylpyron steht. Dagegen erwies sich das Trimethylcarbinol $(CH_3)_3$ C . OH als nichtleitend. Die basischen Eigenschaften des Phenylderivates können deshalb nicht auf die Anwesenheit des Sauerstoffs zurückgeführt werden; es muß vielmehr nach Walden den Phenylresten ein positivierender Einfluß zugeschrieben werden.

Im Einklang hiermit erwies sich das Triphenylmethylchlorid als ein guter Elektrolyt, dessen Verhalten bei der Verdünnung ganz demjenigen von Monomethylammoniumchlorid entspricht. Die Doppelverbindung $(C_6 H_5)_3 C Cl + Sn Cl_4$ erwies sich als vorzüglicher Elektrolyt, sie leitet besser als Triphenylmethylchlorid; die Leitfähigkeit des Zinnchlorids allein ist dabei, wie besonders festgestellt wurde, eine sehr geringe, Triphenylmethylbromid erwies sich ebenfalls als ein sehr guter Leiter. Die

mit ihm erhaltenen Werte stehen denjenigen der quaternären Ammoniumsalze oder z. B. des Trimethylsulfoniumjodids $(CH_3)_3 SJ$ nahe.

Die Verbindungen Triphenylmethylchlorid und Triphenylmethylbromid sind also hiernach als Salze der Base $(C_6 H_5)_3 . C . OH$, Triphenylcarboniumhydroxyd, anzusprechen. Der einfachste Repräsentant der Carboniumbasen wäre $CH_3 . OH$.

Die weitere Frage nun, die sich Walden stellte, war, ob nur tertiäre, oder auch sekundäre und primäre Carboniumsalze ein meßbares, elektrisches Leitvermögen besitzen. Es ergab sich, daß weder die primären (z. B. Benzylbromid, $C_6 H_5 . CH_2 Br$, Allyljodid $CH_2 : CH . CH_2 J$, Jodessigester $CH_2 J . CO_2 . C_2 H_5$) noch die sekundären (z. B. Phenylbromessigsäureisobutylester, $C_6 H_5 . CH Br . CO_2 C_4 H_9$, Bromstyrol $C_6 H_5 . CH : CH Br$) Verbindungen meßbare Leitfähigkeit zeigen.

Von tertiären Carboniumverbindungen zeigten Jodbenzol und α-Bromnaphtalin keine Leitfähigkeit, dagegen erwies sich *Trimethylcarboniumjodid* $(CH_3)_3 CJ$ als Elektrolyt; die aus Dipenten gewonnenen Additionsprodukte $C_{10} H_{16} . 2 H Br$ und $C_{10} H_{16} . 2 HJ$ stehen hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit dem Monomethylammoniumchlorid und Triphenylmethylchlorid nahe.

Walden kommt demgemäß zu nachstehenden Schlußfolgerungen.

Es besitzen nur die tertiären Carboniumsalze (Chloride, Bromide, Jodide) eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit, nur sie repräsentieren die wahren Salze. Die Zahl der am vierwertigen Kohlenstoffe befindlichen Reste bestimmt die Fähigkeit der elektrolytischen Dissoziation seiner Halogenverbindungen; der Grad der Dissoziation wird in hohem Maße durch die Natur dieser Radikale bedingt; Phenyl er-

scheint vorzugsweise befähigt, Carboniumbasen und Carboniumsalze zu bilden.

Gomberg glaubt neuerdings[1]) sicher festgestellt zu haben, daß Triphenylmethyl in festem Zustande farblos, in Lösungen immer gelb gefärbt ist; die Farbe tritt besonders in einer Schwefelkohlenstofflösung zu Tage. Die Äther- und Esterverbindungen lassen sich leicht als farblos erkennen; ihre Lösungen sind jedoch auch immer gelb gefärbt, was auf eine Spaltung in Triphenylmethyl und Äther bezw. Ester schließen läßt. Nach diesen Erscheinungen dürfte zwischen festem und gelöstem Triphenylmethyl eine ähnliche Beziehung bestehen, wie zwischen einem chemischen Element, in diesem Fall einem Metall und dessen Jonen. Gomberg schlägt für diesen Zustand vorläufig die Bezeichnung Pseudodissoziation, für die gespaltenen Komplexe $(C_6H_5)_3C^+ + (C_6H_5)_3C^-$ den Namen Pseudoionen vor.

Er hat ferner loc. cit. nachgewiesen, daß das Triphenylmethylchlorid außer in flüssiger schwefliger Säure (man vgl. die vorstehenden Ausführungen) auch in anderen Lösungsmitteln ein ausgesprochenes Leitvermögen besitzt. Hierbei hat sich gleichzeitig gezeigt, daß sich das Chlorid und Bromid, deren Lösungen nach anderen Angaben vollständig ungefärbt sein sollen, in manchen Solvenzien mit gelber Farbe lösen. Zum Beispiel wird die in der Kälte farblose Lösung der beiden Verbindungen in Benzonitril beim Erwärmen gelb beim Erkalten wieder farblos (λ für 0,75 % Triphenylchlormethan in Benzonitril $18{,}5 \times 10^{-6}$; λ für Benzonitril 5×10^{-6}.) In Acetylchlorid löst sich Triphenylchlormethan mit hellgelber Farbe; in Sulfurylchlorid, das nach Walden erhebliche Jonisierungstendenz besitzt, eben-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2397 [1902].

falls mit gelber Farbe; die Farbe verschwindet bei Zugabe von Äther. Aus diesen Tatsachen folgt also wiederum, daß Triphenylhalogenmethane wirklich Salze sind.

Vielleicht wird es auf Grund der Erfahrungen über das Triphenylmethylpseudoion einmal möglich, eine Erklärung über die Ursache der Farbnatur der Triphenylmethanfarbstoffe zu geben.

